PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 21 — 1. November 1931 — 32. Jahrgang

Redaktionsschluß für Nr. 23 am 14. November 1931.

INHALT:

Vorträge u. Diskussionen des VII. Deutschen Physikertages in Bad Elster, vom 13.—18. September 1931:

B. Gudden, Über Leitungs- und Photoelektronen in Isolatoren und Halbleitern. S. 825.

W. Schottky, Leitungs- und Photoeffekte an Sperrschichten. S. 833.

W. Flechsig, Über die Stromspannungsabhängigkeit bei der lichtelektrischen Leitung in Kristallen. S. 843.

F. v. Kőrösy und P. Selényi, Über ein physikalisches Modell der Sperrschicht-Photozellen. S. 847.

B. Lange, Über die Temperaturabhängigkeit des Sperrschicht-Photoeffektes. S. 850.

H. Dember, Über eine Kristallphotozelle. S. 856.

R. Döpel, Durchgang von *H*-Kanalstrahlen durch Helium. S. 858.

H. Kühlewein, Über Nachwirkungserscheinungen an Hystereseschleifen bei höheren Temperaturen. S. 860.

O. Klemperer, Über die Möglichkeit eines Nachweises des Elektronenspins durch Versuche über die Ausbeute unelastischer Elektronenstöße. S. 864.

C. Ramsauer und R. Kollath, Die Winkelverteilung bei der Streuung langsamer Elektronen an Gasmolekülen. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) S. 867.

Originalmitteilungen:

A. T. Williams, Chemische Valenz und die Eigenschaften der Spektral-Terme. S. 870.

Besprechungen:

W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. S. 875.

W. Kaufmann, Angewandte Hydromechanik. S. 875.

S. Rosseland, Astrophysik auf atomtheoretischer Grundlage. S. 876.

H. Thorade, Probleme der Wasserwellen. S. 876.

H. Schmidt, Einführung in die Theorie der Wellengleichung. S. 877.

Th. Pöschl, Lehrbuch der technischen Mechanik für Ingenieure und Physiker. 2. Aufl. S. 877.

Jahrbuch des Forschungsinstituts der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft 1930. S. 877.

E. Goldstein, Canalstrahlen. S. 877.

G. Förster, Untersuchungen von Basisapparaten. II/III. S. 877.

Handbuch der Experimentalphysik. Bd. XI. 3. Teil. S. 878.

William Rowan Hamilton, Mathematical Papers. Vol. I. Geometrical Optics. S. 878.

C. Gutton, Les ondes électriques de très courtes longueurs et leurs applications. S. 878.

S. Valentiner, Elektrische Meßmethoden und Meßinstrumente. S. 878.

L. Brillouin, Les statistiques quantiques et leurs applications. 2 Bände. S. 879.

A. Haas, La mécanique ondulatoire et les nouvelles théories quantiques. S. 879.

Ph. Frank und R. v. Mises, Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik. 1. Band. S. 879.

Eastman Kodak-Company, Abridged Scientific Publications from the Research Laboratories. Vol. XIII. S. 879.

M. Luckiesh, Artificial Sunlight. S. 879.

N. F. Mott, An Outline of Wave Mechanics. S. 880.

Personalien. S. 880.

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES VII. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN BAD ELSTER, VOM 13.—18. SEPTEMBER 1931.

B. Gudden (Erlangen), Über Leitungs- und Photoelektronen in Isolatoren und Halbleitern.

Angesichts der Überfülle einschlägiger Veröffentlichungen wäre es sinnlos, im folgenden Bericht Vollständigkeit anzustreben; überdies besteht nicht einmal über die Beobachtungstatsachen selbst Einmütigkeit, geschweige denn, daß über die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten Klarheit gewonnen wäre.

Es ist also einerseits stoffliche Beschränkung und persönlich gefärbte Auswahl dessen erforderlich, was wichtig erscheint, und andererseits ist bei widersprechenden Ergebnissen hervorzuheben, was richtig erscheint. Die Gefahr, durch Irrtümer der vorgetragenen Auffassung ein schiefes Bild zu vermitteln, ist sicherlich geringer als durch übertriebene Gewissenhaftigkeit ein unübersichtliches zu geben.

Die Darstellung beschränkt sich auf kristallisierte, chemisch einfach gebaute Körper — sowohl Flüssigkeiten wie technische Isolatoren und Halbleiter sind nicht berücksichtigt; auch die Ionenleitung im festen Körper bleibt außer Betracht.

Zwei Fragestellungen werden behandelt:

Erstens, was ist über den Mechanismus der nichtmetallischen Elektronenleitung bekannt?

Zweitens, woher stammen die Leitungselektronen?

Zur ersten Fragestellung: Die Erfahrung zeigt, daß beim Anlegen einer Spannung auch an jeden nichtmetallischen Kristall ein der Spannung pro-

portionaler Strom fließt; er kann allerdings an der Grenze der Nachweisbarkeit liegen und außerdem infolge sich bildender Raumladungen scheinbar zeitlich abnehmen; die Tatsache der Spannungsproportionalität gibt jedenfalls dem Begriff einer spezifischen Leitfähigkeit auch für diese Körper einen Sinn. Wo die Grenze zwischen Isolator und Halbleiter gezogen wird, ist weitgehend beliebig; man mag den Wert 10^{-10} Ohm^{-1} cm^{-1} als praktische Grenze ansehen. Da die Leitfähigkeit sich durchweg exponentiell mit der Temperatur ändert, werden bei tiefer Temperatur alle Halbleiter zu Isolatoren, bei hoher viele Isolatoren zu Halbleitern.

Zum bisher Gesagten einige ergänzende Zwischenbemerkungen:

1. Gelegentlich sind Abweichungen vom Ohmschen Gesetz an Halbleitern beschrieben. Wenn es sich dabei nicht einfach um ungenügende Temperaturkonstanz handelt — man bedenke, daß u. U. ein Grad Änderung schon Leitfähigkeitsänderungen um 10 Proz. verursacht — so liegen meist Übergangswiderstände an den Elektroden oder an den Korngrenzen innerhalb des Kristallites vor[1]); in seltenen Fällen mögen auch starke Inhomogenitäten innerhalb eines Einkristalles solche Abweichungen verursachen können[2]).

2. Oft ist es schwer nachzuweisen, ob die beobachtete Leitung nicht ganz oder teilweise auf Ionenwanderung[3]) beruht, und in anderen Fällen ob nicht eine durch sehr viel Grenzschichten behinderte metallische Leitung vorliegt, wie bei Kohle oder Silizium[4]).

Für Ionenleitung entscheidend ist ausschließlich der Nachweis materieller Wanderung, für Elektronenleitung jeder Art der Nachweis eines Halleffektes. Alle anderen gelegentlich herangezogenen Erscheinungen können leicht zu Fehlschlüssen führen; metallische Leitung zeigt im Gegensatz zu der hier ausschließlich behandelten nichtmetallischen Elektronenleitung eine mit sinkender Temperatur wachsende Leitfähigkeit; an Kristalliten oder Pulvern kann diese Eigenschaft jedoch oft bis zum Gegenteil verfälscht werden.

3. Bisher liegen nur sehr wenig zuverlässig erscheinende Messungen vor; das liegt an der Schwierigkeit geeignetes Versuchsmaterial zu erhalten. Meist besteht nur die Wahl zwischen Mineral und mikrokristallinem Pulver; erstere enthalten meist unbekannte Beimengungen und bei Pulvern können Sieb- und Übergangswiderstände die gesuchten Werte um Größenordnungen verfälschen. Diese Umstände erschweren es ungemein, ein klares Bild über die wirklichen Verhältnisse zu gewinnen und machen es verständlich, daß im folgenden meist nur von Cu_2O die Rede sein wird als einem der wenigen Stoffe, die in geeigneter Form zur Verfügung stehen.

Nach diesen Zwischenbemerkungen wieder zur ersten Fragestellung zurück:

Spez. Widerstand σ und Hallkonstante R[1]) des Kupferoxyduls zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die im untersuchten Bereich von 200^0—400^0 abs. mit guter Genauigkeit durch eine einfache van't Hoffsche Formel wiedergegeben wird:

$$\sigma \text{ bzw. } R = \text{const} \cdot e^{-E/kT}.$$

Die als Ablösearbeit gedeutete Konstante E hat für verschiedene Proben Werte von 0,2—0,4 Voltelektron.

Das Vorzeichen der Hallkonstante ist normal.

Das Produkt von Leitfähigkeit und Hallkonstante gibt in bekannter Weise ein Maß der Elektronenbeweglichkeit und freien Weglänge.

Messungen von Vogt[2]) und Engelhard[3]) liefern für erstere bei Zimmertemperatur rund 50 cm/sec im Feld 1 Volt/cm und für letztere rd. $3 \cdot 10^{-7}$ cm. Das ist die gleiche Größenordnung, wie sie auch in Metallen angenommen wird. Mit sinkender Temperatur nehmen beide Größen zu.

Danach erscheint der Schluß berechtigt, daß die starke Temperaturabhängigkeit der Cu_2O-Leitfähigkeit im Sinne der bekannten Königsbergerschen Annahme durch Änderung der Konzentration an Leitungselektronen bedingt ist, Zwingend ist dieser Schluß leider deshalb nicht, weil Widerstands- und Halleffektsmessung nicht voneinander unabhängig sind: dieselben Fehler, die wie etwa innere Übergangswiderstände die Leitfähigkeit zu klein messen lassen, verursachen auch zu große Hallspannungen; so kann das Produkt normal erscheinen, obwohl beide Faktoren größenordnungsmäßig unrichtig sind! Dieses Bedenken dürfte im Fall des Cu_2O unbegründet sein, weil Messungen am reinen Einkristall die gleichen Werte ergeben. Damit wäre dann wenigstens ein Fall von Geltung der Königsbergerschen Theorie gesichert, während ein großer Teil

1) E. Engelhard u. B. Gudden, Zeitschr. f. Phys. **70**, 701, 1931.

2) O. W. Lossew, Physik. Zeitschr. **30**, 920, 1929.

3) Z. B. C. Tubandt, E. Rindtorf u. W. Jost, Zeitschr. f. anorg. Chem. **165**, 195, 1927.

4) Vgl. dazu B. Gudden, Erlanger Berichte **62**, 289, 1930.

1) Die Hallkonstante R ist bekanntlich durch die Beziehung $P = R \cdot \frac{i \cdot \mu \mathfrak{H}}{d}$ bestimmt, wobei P die Hallspannung ist, die zwischen zwei vorher potentialgleichen Punkten einer vom Strom i durchflossenen Platte der Dicke d im transversalen Magnetfeld $\mathfrak{H}$ auftritt. Sowohl in der klassischen wie in der wellenmechanischen Theorie der Elektronenleitung soll gelten $R = \frac{3\pi}{8} \cdot \frac{1}{en}$, wo e die Elementarladung und n die Zahl der Leitungselektronen in der Volumeinheit ist.

2) W. Vogt, Ann. Phys. (5) **7**, 183, 1930.

3) E. Engelhard, erscheint in den Ann. d. Phys.

der Beispiele, an denen sie seinerzeit entwickelt wurde, als nicht zugehörig erkannt wurde[1]).

Sehr auffällig ist nun, daß auch bei reinstem Ausgangsmaterial die Leitfähigkeitswerte um mehrere Größenordnungen schwanken (vgl. Fig. 1). Bei 18° C werden 10^{-2} bis 10^{-6} Ohm^{-1} cm^{-1} an-

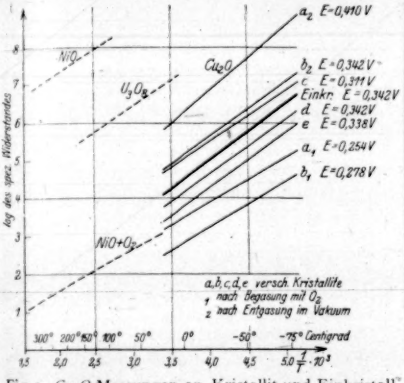


Fig. 1. Cu_2O-Messungen an Kristallit und Einkristall von E. Engelhard. NiO- und UO_3-Messungen an Pulvern von M. Le Blanc und H. Sachse.

gegeben[2]). Diese verschiedenen Werte können willkürlich durch geeignete Vorbehandlung der Proben erzielt werden. Lange Erhitzung im Hochvakuum läßt die geringsten, Erhitzung in Sauerstoff, verbunden mit geeigneter rascher Abkühlung die höchsten Leitfähigkeitswerte entstehen; chemisch und kristallographisch unterscheiden sich solche Proben nicht; weder mit chemischer noch mit Spektralanalyse hat sich außer *Cu* und *O* ein weiterer Bestandteil nachweisen lassen[3]).

Geeignet behandeltes Cu_2O zeigt keine Unipolaritäts- oder Gleichrichtereigenschaften; derartige Erscheinungen dürfen also nicht der kristallisierten chemischen Verbindung als solcher zugeschrieben werden.

Die geschilderten am Cu_2O erhaltenen Ergebnisse scheinen unbedenklich auf die Gesamtheit der Halbleiter verallgemeinert werden zu dürfen, wenigstens sind aus dem Schrifttum keine Gegengründe zu entnehmen. Die Temperaturabhängigkeit ist allgemein beobachtet; die große Verschiedenheit der Leitfähigkeitsangaben für die gleiche Verbindung ist ebenfalls geläufig; beispielsweise wird Carborund in seiner reinen fast farblosen Form von Friederich[1]) und von Agte und Mörs[2]) als Isolator beschrieben, während Weigel[3]) und Seemann[4]) beträchtliche Leitfähigkeit bei derselben Temperatur angeben. Bekannt ist auch der Fall des *CuJ*, das durch Jodabsorption Leitfähigkeitssteigerungen um mehrere Zehnerpotenzen erfährt[5]); entsprechendes scheint auch für die anderen Cuprohalogenide zu gelten[6]). Einen Einfluß des Sauerstoffes, wie er oben an Cu_2O beschrieben ist, hatten schon vorher Le Blanc und Sachse[7]) am *NiO* festgestellt; dieses vermag bis zu 5 Gewichtsprozent überschüssigen Sauerstoff aufzunehmen und zeigt dann eine 10^6fach höhere Leitfähigkeit (vgl. Fig. 1); dieser Vorgang ist völlig umkehrbar. Entsprechendes wurde an *CoO*, UO_3 u. a. beobachtet[8]). Spezifische Leitfähigkeiten und ihr Temperaturgang lassen sich allerdings bei der artigen Pulvern nur unter großem Vorbehalt angeben[9]).

Aus Fig. 1 war der Übergang vom Halbleiter zum Isolator bei Abkühlung ersichtlich. Es werden nunmehr die Elektronenbewegungen im Isolator besprochen. Da die freie Weglänge bei der Abkühlung zunimmt, kann die Isolation nur auf dem Mangel an freien Elektronen beruhen; im Einklang mit diesem Schluß sind die Erfahrungen mit der lichtelektrischen Leitung[10]) in Isolatoren. Diese Leitung wird in ihren wesentlichen Zügen übereinstimmend beobachtet in Stoffen, die auch bei höheren Temperaturen noch isolieren wie Diamant oder Zinksulfid, wie auch in Halbleitern, die erst durch tiefe Abkühlung zu Isolatoren werden, wie Sb_2S_3[11]); sie findet sich ferner in gleicher Weise in rein homöopolaren Körpern (bspw. rotem Selen), wie in Übergangstypen (bspw. Silberhalogeniden), wie schließlich in rein heteropolaren Kristallen (bspw. Alkalihalogeniden). Die kennzeichnenden Züge dieser Elektronenleitung sind folgende: Die Elektrizitätsbewegung setzt trägheitslos mit der Belich-

1) Vgl. etwa B. Gudden, Erlanger Berichte, l. c.
2) Abgesehen von Vogt und Engelhard, l. c.; F. Weibel, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **10**, 65, 1931.
3) Auf die mutmaßliche Bedeutung des Sauerstoffes hat zuerst O. v. Auwers hingewiesen, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **9**, 294. 1930.

1) E. Friederich, Zeitschr. f. Phys. **31**, 813, 1925.
2) C. Agte u. K. Moers, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **198**, 233, 1931.
3) O. Weigel, Gött. Nachr., math.-phys. Kl. 1915, 299.
4) H. J. Seemann, Physik. Zeitschr. **30**, 143, 1929.
5) K. Baedeker, Ann. d. Phys. **22**, 756, 1907 u. **29**, 566, 1909.
6) C. Tubandt u. H. Reinhold, Zeitschr. f. El. Chem. **37**, 589, 1931.
7) M. Le Blanc, Forsch. u. Fortschr. **6**, 349, 1930.
8) M. Le Blanc u. H. Sachse, Leipz. Ber. **82**, 133 u. 153, 1930.
9) Mit einem besonderen durch die Herren Guillery und Völkl im Erlanger Institut ausgearbeiteten Meßverfahren dürften voraussichtlich diese Schwierigkeiten nunmehr überwunden werden (vgl. Vortrag Guillery).
10) Vgl. dazu B. Gudden, Lichtelektr. Erscheinungen. Springer-Berlin 1928.
11) K. H. Voigt, Zeitschr. f. Phys. **75**, 154, 1929.

tung ein und unter geeigneten Bedingungen mit Ende der Belichtung auch fast trägheitslos aus.

Die bewegte Elektrizitätsmenge q ist der absorbierten Lichtenergie und — bei nicht zu hoher Feldstärke — der Feldstärke proportional, der Kristallänge d in der Feldrichtung umgekehrt proportional.

Beim Übergang zu höheren Feldstärken und kürzerem Leitungsweg wächst die beobachtete Elektrizitätsmenge langsamer und strebt einem Grenzwert zu. Für diesen Grenzwert gilt vielfach angenähert das Quantenäquivalent, d. h. es durchwandert für ein absorbiertes $h\nu$ gerade ein Elektron den Kristall. Dies entspricht ungefähr der Elektrizitätsmenge 1 Coulomb für eine *gr*-Kalorie absorbierten Lichtes.

Häufig führt die Abwanderung der Elektronen vom Ort ihrer Auslösung zur Ausbildung positiver Raumladungen, die u. U. das angelegte Feld fast völlig aufheben können; so entstanden die irreführenden Angaben über ein Verschwinden der lichtelektrischen Leitung bei tiefen Temperaturen. Durch Temperatursteigerung oder gleichzeitige geeignete Belichtung wird die Ausbildung solcher Raumladungen unterdrückt, indem die abgewanderten Elektronen aus der Kathode irgendwie ersetzt werden. Dies geschieht — und

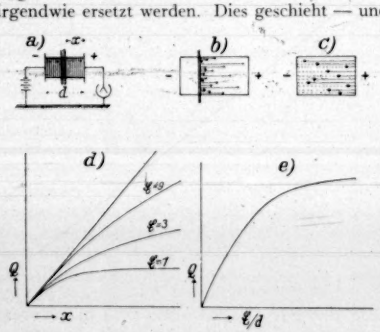


Fig. 2. a) Schematische Versuchsanordnung zur Beobachtung des lichtelektrischen Primärstromes unter Anwendung einer Lichtsonde. b) Die Schubwege der im Bereich der Lichtsonde ausgelösten Elektronen. c) Abwanderung und Ersatzleitung bei Belichtung der ganzen Kristallfläche mit Beobachtung des Quantenäquivalentes. d) Abhängigkeit der Elektrizitätsmenge vom Anodenabstand der Lichtsonde für verschiedene Feldstärken (nach Messungen Hechts am $AgCl$; $d = 3$ mm, Lichtsondenbreite 0,25 mm; $\mathfrak{E} = 9$ entspricht rund 3000 Volt/cm). e) Elektrizitätsmenge bei Vollbelichtung des Kristalles in Abhängigkeit vom Quotienten $\frac{\text{Feldstärke}}{\text{Kristalldicke}}$.

das ist wesentlich — ohne daß der Kristall eine vergleichbare Dunkelleitung besitzen müßte. Der noch keineswegs befriedigend geklärte Vorgang wurde von Gudden und Pohl als positiver Primärstromanteil bezeichnet; er sei jetzt kürzer Ersatzleitung genannt.

Für den Einsatzstrom schlagen Pohl und seine Mitarbeiter auf Grund von Lichtsondenmessungen Flechsig[1]) und Hechts[2]) in Verfeinerung der älteren Vorstellungen von Gudden und Pohl folgenden Mechanismus vor, der an Hand der schematischen Fig. 2 erläutert sei.

Auf einen isolierenden unter Spannung liegenden Kristall der Länge d falle kurze Zeit ein Lichtstreif. Ersatzleitung fehle. Ein angeschlossenes Elektrometer zeigt dann eine um so größere Elektrizitätsmenge q an, je weiter die belichtete Stelle von der Anode entfernt ist (x); falls alle n ausgelösten Elektronen die Anode erreichen, gilt die Beziehung

$$q = (e \cdot n)\, x/d.$$

Wandern die Elektronen jedoch nur eine im Vergleich zu d kleine Strecke u, so ist die beobachtete Elektrizitätsmenge unabhängig von der Lage der Lichtsonde: $q = (e \cdot n)\, u/d$.

Neue Messungen Hechts am $AgCl$ zeigen nun, wie die schematische Fig. 2d erkennen läßt, daß bei kleiner Entfernung der Lichtsonde von der Anode der erstgenannte Fall vorliegt, bei größerer dagegen die Elektrizitätsmenge konstant wird. Je höher die elektrische Feldstärke ist, desto größer ist die Annäherung an die Proportionalität der Elektrizitätsmenge zum Anodenabstand x.

Diese beobachtete Abhängigkeit und gleichzeitig, wie Fleischmann zeigen konnte, die Abhängigkeit von Elektrizitätsmenge und Spannung bei Belichtung des ganzen Kristalles läßt sich mit großer Genauigkeit durch folgende Annahme wiedergeben:

Für die ausgelösten Elektronen besteht eine gewisse Wiederanlagerungswahrscheinlichkeit, so daß die Zahl der im Bereich einer Lichtsonde ausgelösten Elektronen in Richtung auf die Anode zu exponentiell abnimmt (Fig. 2b)

$$n = n_0 \cdot e^{-ax}$$

hier kann a als Absorptionskonstante für Elektronen im Kristallgitter bezeichnet werden, ähnlich wie bei einem Kathodenstrahl im Gas; der Kehrwert $1/a = w$ mag „mittlerer Schubweg" genannt werden. Dieser ist, wie die Beobachtung zeigt, proportional der Feldstärke.

Es wird also die Elektrizitätsmenge dann spannungsunabhängig, wenn die große Mehrzahl der ausgelösten Elektronen die Anode erreicht; das ist der Fall, wenn entweder der Schubweg w genügend groß oder die zu überwindende Strecke d bzw. x genügend klein ist.

1) W. Flechsig, Zeitschr. f. Phys. **48**, 788. 1928.
2) K. Hecht, erscheint später in der Zeitschr. f. Phys.

Es hat demgemäß keinen Sinn mehr, von einer Sättigungsfeldstärke zu sprechen, sondern es kommt auf die Absorptionskonstante der Elektronen an; wovon und wie sie abhängig ist, bedarf noch weiterer Erforschung; zweifellos hängt sie vom Kristallgitter und seiner Orientierung, sowie von der Temperatur ab, nicht dagegen von der Wellenlänge[1]) des auslösenden Lichtes; in erheblichem Maße ist sie ferner durch Zahl und Art der Gitterstörstellen bedingt.

Die merkwürdige Beobachtung Hechts, daß die Schubstrecken in stark verfärbtem $AgCl$ viel größer sind als in entfärbtem, wird von Pohl in folgender Weise gedeutet: die Zahl der Störstellen sei in beiden Fällen die gleiche, durch den Färbungsvorgang, der selbst auf Elektronenanlagerung beruht, verlören diese Stellen jedoch die Fähigkeit weitere Elektronen anzulagern.

Man muß bei diesen ganzen Elektronenverlagerungen im Auge behalten, daß die freien Elektronen wahrscheinlich weit im Gitter herumdiffundieren und die beobachteten Schubwege nur die geringfügigen Verlagerungen darstellen, die ihre mittleren Lagen durch das elektrische Feld erfahren. Die wahren Elektronenbahnen dürften vielfältig verschlungene Kurven an Stelle der geraden Striche in Fig. 2b u. c sein.

Wenn auch alle diese Fragen noch keineswegs geklärt sind, so wird man doch daran festhalten müssen, daß die lichtelektrische Stromspannungsabhängigkeit anders zu deuten ist, als die so ähnlich aussehende Leitungscharakteristik in dichten Gasen. Nicht die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit bestimmt den ersten linearen Anstieg, sondern ein „mittlerer Schubweg", und dieser hat wiederum nichts mit der „mittleren freien Weglänge" zu tun.

Die „mittlere freie Weglänge" bedeutet die Strecke, nach welcher im Mittel ein Elektron die im Felde gewonnene Energie wieder an das Gitter abgibt, sie ist feldstärkenunabhängig und von der Größenordnung 10^{-6} cm. Der „mittlere Schubweg" dagegen bedeutet die Verschiebung in der Feldrichtung, die ein befreites Elektron im Mittel bis zu seiner Wiederfestlegung erfährt; sie wächst proportional der Feldstärke und kann Millimeter groß werden; noch wesentlich länger dürften die tatsächlichen Diffusionswege der frei gemachten Elektronen im Gitter sein. Daß tatsächlich auch eine „freie Weglänge" für die Elektronenwanderung im Isolator Bedeutung hat und die gleiche Größenordnung besitzt wie im Metall und Halbleiter mag man u. a. den Halleffektsmessungen entnehmen, die Lenz[2]) an Diamant und Zinkblende ausgeführt hat.

1) Über eine gegenteilige Erfahrung am $Na\,Cl$ berichtet W. Flechsig; vgl. dessen Vortrag.
2) H. Lenz, Ann. d. Phys. (4) **82**, 775, 1927.

Ist somit für die Elektronenabwanderung (den negativen Primärstromanteil Gudden und Pohls) ein Mechanismus anzunehmen, der von der Elektrizitätsleitung in Gasen abweicht, und fehlt für die Ersatzleitung überhaupt noch ein rechtes Bild, so führt weitere Steigerung der Feldstärke augenscheinlich zu Leitungsvorgängen, die dem Glimmstrom in Gasen verwandt sind. Es sind dies die von Gudden und Pohl als Sekundärstrom zusammengefaßten Leitungsvorgänge, die durch sehr verwickelte gegenseitige Abhängigkeit von Strom, Feldstärke, Lichtintensität und -Dauer, Wellenlänge, Feldrichtung, Temperatur usw. gekennzeichnet sind und vor allem starke Überschreitungen des Quantenäquivalentes zeigen.

Wie bspw. v. Hippel[1]) kürzlich begründet hat, ist der elektrische Durchschlag eines isolierenden Kristalles häufig ein Elektronenvorgang; durch irgendeine Strahlung im Gitter ausgelöste Elektronen werden bei genügend hohen Feldstärken Ausgangspunkt einer Elektronenlawine. Auch die Sekundärströme dürften auf Stoßionisation im Gitter beruhen; gelegentlich führen sie zu tatsächlichen Durchschlägen mit irreversiblen Veränderungen.

Nach diesem Überblick über die Leitungsgesetzmäßigkeiten im isolierenden Gitter sei jetzt der Fall einer Überlagerung von lichtelektrischer und von elektronischer Dunkelleitung betrachtet. Es fragt sich, ob für erstere der kennzeichnende Zusammenhang von Strom und Spannung erhalten bleibt. Die Beeinflussung der Elektrizitätsleitung im Halbleiter durch Belichtung ist an sich viel länger bekannt als die lichtelektrische Leitung im Isolator, aber ihre einwandfreie Untersuchung bietet um so größere Schwierigkeit, je größer die die lichtelektrischen Ströme überlagernde Dunkelleitung ist; das ist der Grund, warum man über diese Vorgänge trotz zahlloser Veröffentlichungen heute immer noch weniger weiß als bei den Isolatoren. Die Schwierigkeit erkennt man am besten, wenn man hört, daß bspw. beim Cu_2O die für saubere lichtelektrische Untersuchungen geeigneten Ströme zu den gleichzeitigen überlagernden Dunkelströmen im Verhältnis $1:10^6$ stehen!

Diese Schwierigkeit läßt sich einigermaßen überwinden, wenn einer der beiden Leitungsvorgänge als Gleichstrom, der andere als Wechselstrom gemessen wird. Auf diese Weise hat Schönwald[2]) die folgenden Ergebnisse erhalten.

Im Cu_2O ist der lichtelektrische Strom der Feldstärke und Lichtintensität genau proportional und mindestens bis zu 10^{-4} sec herab träg-

1) A. v. Hippel, Zeitschr. f. Phys. **67**, 707, **68**, 309, 1931.
2) B. Schönwald, erscheint in den Ann. d. Phys.

heitslos. Diese Ströme lassen sich also als reine Primärströme ansehen. Raumladungen treten nicht auf und Lichtsondenmessungen geben demgemäß zeitlich unveränderliche Werte unabhängig von dem Anodenabstand. Offenbar wird jedes abgewanderte Elektron von der Kathode her unmittelbar ersetzt, wie das bei der guten Dunkelleitung ja nicht wundernehmen kann. Von Wiederfestlegung, also einer mittleren Schubstrecke ist nichts zu merken, doch wird sie wohl vorhanden sein, da ja bei Temperaturerniedrigung ein stetiger Übergang zu den Eigenschaften eines Isolators erfolgt. Die so wichtige Frage, ob für den lichtelektrischen Strom mit steigender Spannung auch im Halbleiter ein Grenzwert erreicht wird und ob etwa Entsprechendes dann auch für die Dunkelleitung gilt, ließ sich bisher noch nicht entscheiden, da einer Steigerung der Feldstärke versuchstechnische Schwierigkeiten entgegenstehen.

Hiermit sei die Behandlung der ersten Fragestellung, der nach den Leitungsgesetzmäßigkeiten abgeschlossen; die folgenden Ausführungen beziehen sich auf die Frage nach der Herkunft der Leitungselektronen.

Woher stammen zunächst die Photoelektronen in Isolatoren?

Lichtelektrische Leitung setzt selbstverständlich Lichtabsorption voraus, aber keineswegs führt jede Lichtabsorption zu lichtelektrischer

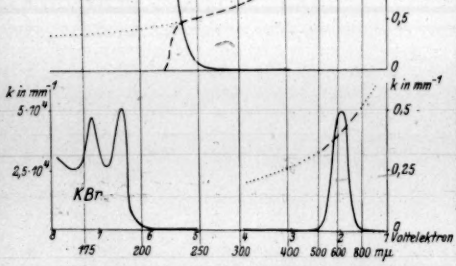


Fig. 3. Optische Absorption und lichtelektrische Leitung (schematisch).
Oben: Im langwelligen Ausläufer der Eigenabsorption.
Unten: Im latenten Bild.
k ist die optische Absorptionskonstante.
- - - bedeutet die lichtelektrische Ausbeute bezogen auf absorbierte Lichtenergie.
···· nicht beobachtet.

Leitung. Bisher sind drei verschiedene Fälle bekannt, in denen Lichtabsorption zur Elektronenabspaltung im Kristallinneren führt (vgl. Fig. 3):

1. Im langwelligen Ausläufer der ultravioletten Eigenabsorption aller Kristalle mit einem Brechungsindex über 2. (Gudden und Pohl, 1921; von dieser durch zahllose Beispiele belegten Regel ist bisher keine Ausnahme bekannt geworden.)

2. In schwachen isolierten Absorptionsstreifen, die durch eingelagerte Atome oder Moleküle hervorgebracht werden. (Beispiele sind die sogenannten latenten Bilder[1]) in Alkali- und Silberhalogeniden.)

3. An kolloidal eingesprengten Alkali- oder Erdalkalimetallen. (Beispiel blaues Steinsalz, farbiger Flußspat.)

In diesem dritten Fall liegt wahrscheinlich gewöhnliche äußere lichtelektrische Wirkung an den Metallteilchen vor.

Viel wichtiger sind offenbar die beiden ersten Fälle. Es tauchen die Fragen auf: warum fehlt die lichtelektrische Leitung im Gebiet starker Eigenabsorption und ist auf den schwachen Ausläufer beschränkt? Warum fehlt sie auch dort in Kristallen mit kleinerem Brechungsindex? Warum fehlt sie in gewissen isolierten Absorptionsstreifen?

Nichtbeobachtung lichtelektrischer Leitung trotz optischer Absorption kann verschiedene Ursachen haben; einmal den rein elektrischen, daß die Schubwege zu klein sind; dieser Fall scheint beim Fehlen lichtelektrischer Leitung in mikrokristallinen Pulvern und in Gläsern vorzuliegen, vermag aber vielleicht auch die außerordentlich kleinen Ausbeuten in stark verunreinigten Einkristallen zu erklären. Weiterhin kommen optische Gründe in Betracht: entweder kann das Ergebnis der optischen Absorption ein Quantensprung sein, ohne daß dabei ein freies Elektron auftritt, also inneratomar oder innermolekular, oder es könnten infolge starker gegenseitiger Koppelung ganze Gitterbezirke (etwa von der Ausdehnung einer Lichtwellenlänge) zusammenhängend absorbieren, so daß die Lichtenergie unmittelbar in Gitterschwingungsenergie übergeht[2]). Für den ersten Fall gibt es viele Beispiele (seltene Erden, Nitratgruppe, photochemische Dissoziation polarer Gasmoleküle ohne Ionisation) der zweite stellt vorläufig eine Hypothese ad hoc vor, um zu erklären, daß in Gebieten starker Eigenabsorption kaum lichtelektrische Leitung beobachtet wird[3]).

1) Vgl. dazu: R. Hilsch u. R. W. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **64**, 606, 1930.

2) Die letztgenannte Möglichkeit scheint allerdings nach den neuen Messungen M. Volmers über den Becquereleffekt an Selen (vgl. seinen Vortrag), deren Ergebnisse wir für Cu_2O bestätigen konnten, auszuscheiden. (G. Faltz und B. Gudden, erscheint in der Zeitschr. f. Phys.)

3) Gelegentlich hierfür gegebene triviale Erklärungen durch zu geringe Lichteindringungstiefe, starke Wiedervereinigungsverluste usw. sind jedenfalls mit den Versuchsergebnissen unvereinbar.

In dieser Auffassung wäre eine geringe räumliche Konzentration der absorptionsfähigen Zentren eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für das Auftreten lichtelektrischer Leitung, hinzu tritt die weitere, daß die Aufnahme des Lichtquantes vorübergehend zu einem ungebundenen Elektron führt. Man könnte demnach das unterschiedliche Verhalten von $NaCl$ und $AgCl$ so ausdrücken:

$$Na^+Cl^- + h\nu = Na + Cl$$
$$Ag^+Cl^- + h\nu = Ag^+ + Cl + e = Ag + Cl.$$

Eine etwas abweichende Deutung der lichtelektrischen Leitung an der Absorptionskante versuchen Pohl und Hilsch zur Zeit experimentell zu entscheiden. Nach dieser Auffassung führt die Eigenabsorption des Gitters überhaupt nie zur Bildung freier Elektronen, sondern wie im $NaCl$ immer nur durch einen photochemischen Vorgang zu einem „latenten Bild". Absorption in den Zentren des latenten Bildes soll dann stets freie Elektronen liefern. Der Unterschied zwischen den Kristallen mit hohem und niedrigen Brechungsindex soll also nur darin bestehen, daß im ersten Fall das Absorptionsgebiet des latenten Bildes und die Eigenabsorption bei sehr verschiedenen Wellenlängen liegen, bei mittlerer Lichtbrechung, wie bei den Silberhalogeniden, sich schon überlappen und bei hoher regelmäßig so weit zusammenfallen, daß die gleiche Wellenlänge ein latentes Bild auf- und abbauen kann.

Es würde zu weit führen das Für und Wider der beiden Vorstellungen auseinanderzusetzen; gemeinsam ist jedenfalls beiden Auffassungen, daß die Absorption im idealen Kristallgitter keine lichtelektrische Leitung ermöglicht, sondern daß die Ursache immer Absorption in Störstellen ist, die sich allerdings stets gesetzmäßig einzustellen scheinen und durch gewisse Zusätze vermehrt werden können. Von einer befriedigenden Deutung ist man aber noch entfernt.

Diese bisher für Isolatoren geschilderten Verhältnisse liegen bei Halbleitern anscheinend ebenso. Dies sei an Hand Schönwaldscher[1]) Messungen am Cu_2O näher ausgeführt.

Alle untersuchten Proben zeigen das für stark lichtbrechende Kristalle typische lichtelektrische Maximum an der Absorptionskante bei $0{,}63\,\mu$. Neben diesem Spektralgebiet erweist sich aber fast ebenso regelmäßig ein weiteres wirksam, das seinen Schwerpunkt bei etwa $1{,}7\,\mu$ hat und sich bis etwa $4\,\mu$ erstrecken kann. Außerdem ist gelegentlich ein weiteres Ausbeutemaximum für auffallende Lichtenergie bei $0{,}8\,\mu$ zu beobachten. Fig. 4 zeigt die Ergebnisse schematisch. Relative wie absolute Höhe der Maxima zeigt dieselben erheblichen Schwankungen, wie sie von anderen lichtelektrischen Leitern her geläufig ist.

1) l. c.

Cu_2O zeigt also die bisher meist getrennt beobachteten Fälle vereinigt; erstens lichtelektrische Wirkung an der Absorptionskante, wie bei Diamant, ZnS, HgS, rotem Se usw.; zweitens lichtelektrische Wirkung in isolierten Absorptionsstreifen wie in verfärbten Alkalihalogeniden. Bei den Silberhalogeniden und Zinksulfidphosphoren

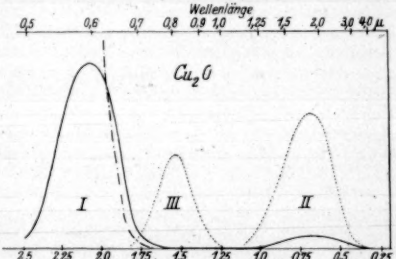


Fig. 4. Optische Absorption und lichtelektrische Leitung im Cu_2O (schematisch).
----- Langwelliger Ausläufer der Eigenabsorption.
——— Lichtelektrische Ausbeute, bezogen auf auffallende Lichtenergie.

sind zwar ebenfalls beide Arten vertreten, doch überlappen sie sich zu sehr, als daß eine saubere Unterscheidung möglich wäre.

Während nun die der Absorption an der Kante entsprechenden Elektronen gestörten Gittermolekülen oder vielleicht einer Art latentem Bild zuzuordnen sind, bleibt die Frage, wie die schwachen Absorptionsstreifen bei 1,7 und $0{,}8\,\mu$ zustande kommen. Für das Gebiet bei $0{,}8\,\mu$ konnte bisher keine Gesetzmäßigkeit gefunden werden, während das bei $1{,}7\,\mu$ einen eindeutigen Zusammenhang mit der Gasbehandlung des Cu_2O erkennen läßt. Diese Behandlung beeinflußt zwar auch das Kantenmaximum, doch ist der Zusammenhang weit lockerer. Es erscheint daher berechtigt, das Maximum bei $1{,}7\,\mu$ mit der Einlagerung überschüssigen Sauerstoffs in Beziehung zu setzen, während das Maximum bei $0{,}8\,\mu$ eher einer zufällig schon im Ausgangskupfer vorhanden gewesenen, analytisch nicht faßbaren Spur einer fremden Beimengung angehören dürfte.

Der Bau dieser Absorptionszentren bleibe dahingestellt; der gefundene Zusammenhang mit der Vorbehandlung führt aber jetzt unmittelbar zur anderen Seite der betrachteten Fragestellung, nämlich der nach der Herkunft der Elektronen, die die Dunkelleitung vermitteln. Die vorausgenommene Antwort lautet: sie stammen gleichfalls von diesen Störungsstellen und zwar stets von denen, deren optische Absorption am langwelligsten liegt.

Dieser Schluß (Gudden) wird folgendermaßen begründet:

Aus der Temperaturabhängigkeit der Hallkonstanten des Cu_2O berechnet sich eine Elektronenablösearbeit von etwa 0,3 Voltelektron; dem entspräche eine Wellenlänge von 3,7 μ. Das ungestörte Cu_2O-Gitter absorbiert — von Restrahlgebieten natürlich abgesehen — erst unterhalb von 0,7 μ merklich; dieser Wellenlänge entspricht aber schon eine $h\nu$-Energie von 1,8 Voltelektron; derart fest gebundene Elektronen kommen also als Träger der Dunkelleitung nicht in Betracht; dagegen reicht das bei 1,7 μ gelegene Band bis in den fraglichen Bereich um 0,3 Voltelektron. Daß für die thermische Ablösung nicht der Schwerpunkt des Absorptionsstreifens maßgeblich ist, sondern das langwellige Ende, entspricht durchaus der Erwartung; der Fall liegt ähnlich wie bei den Untersuchungen von Bünger und Flechsig[1]), die die aus Phosphoreszenzabklingung ermittelte thermische Ablösearbeit als langwellige Grenze eines ultraroten Absorptionsstreifens wiedergefunden haben.

Trotz dieser Übereinstimmung muß aber darauf hingewiesen werden, daß nach Angabe von Bloch[2]) wellenmechanische Überlegungen fordern, daß für die thermische Ablösung nur halb so viel Energie benötigt ist wie für die lichtelektrische; diese Forderung wäre nur für den Schwerpunkt des Absorptionsstreifens erfüllt.

Wenn somit auch die endgültige Deutung des Zusammenhanges noch offen bleiben muß, an der Zuordnung des Absorptionsstreifens zur Dunkelleitung kann kaum gezweifelt werden. Dieselbe Behandlung, die die Leitfähigkeit des Cu_2O um mehrere Zehnerpotenzen verändert, beeinflußt die Größe dieses lichtelektrisch gemessenen Absorptionsbandes in proportionaler Weise und die befriedigende energetische Übereinstimmung dürfte zu der Aussage berechtigen, daß nunmehr in einem ersten Beispiel die Herkunft der Halbleiterelektronen bis zu einem gewissen Grade aufgeklärt ist. „Bis zu einem gewissen Grade", denn vorläufig ist ja nur gesichert, daß der Sauerstoff an dieser Zentrenbildung irgendwie beteiligt ist; unbekannt ist aber noch in welcher Weise. Liegen CuO-Moleküle vor, molekularer oder atomarer Sauerstoff oder darf man überhaupt nicht von chemisch bestimmten Zentren sprechen; das alles bleibt noch aufzuklären.

Ganz Entsprechendes gilt für die anderen Halbleiter; es ist zu hoffen, daß vor allem die schönen Untersuchungen von Le Blanc und Sachse von der chemischen Seite her neues Licht auf diese Fragen werfen werden.

Zusammenfassend kommen wir jedenfalls hinsichtlich der zweiten Fragestellung zum Schlusse, daß in keinem bisher genauer untersuchten Fall die Leitungselektronen, seien sie nun thermisch oder lichtelektrisch ausgelöst, dem normalen Gitter entstammen, sondern ausschließlich Störstellen irgendwelcher Art. Hierauf hat in anderem Zusammenhange auch Smekal[1]) hingewiesen. Ob es Verbindungen mit nichtmetallischer Elektronenleitung gibt, bei denen das normale Gitter die Elektronen als Ergebnis thermischer Anregung liefert, ist möglich und wird bspw. von Friederich[2]), sowie von Le Blanc und Sachse[3]) für viele Verbindungen nicht normaler Wertigkeit vermutet, bleibt aber in jedem Fall noch zu beweisen. Es wäre aber auch nicht unmöglich, daß die als Halbleiter beobachteten festen Körper bei idealer Gitterausbildung alle Isolatoren wären, daß es also, von Ionenleitung abgesehen, im festen Körper grundsätzlich nur metallische Leitung oder Isolation gibt.

Einerlei, ob diese Vermutung zutrifft oder nicht, man darf sich nicht wundern, daß bei aller chemischen Sorgfalt derart widersprechende Leitfähigkeitswerte angegeben werden; schon 1 Störstelle auf 10^6 normale Gitterbausteine kann sehr merkliche Elektronenleitfähigkeit hervorbringen; mit chemischer Analyse ist gegenüber derart kleinen Konzentrationen um so weniger etwas zu machen, als diese Störstellen durchaus selbst aus Gitterbausteinen bestehen können. Es könnte unter diesen Umständen wertlos erscheinen, sich überhaupt mit den elektronischen Halbleitern zu befassen, aber das wäre abwegig; ähnlich wie bei den nahe verwandten Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen, ja denen der Katalyse besteht begründete Hoffnung, durch gleichzeitige Verfolgung der optischen, chemischen und elektrischen Verhältnisse nicht nur praktisch bedeutsame, sondern auch grundsätzlich wichtige neue Ergebnisse zu gewinnen.

Zum Schlusse dieses Berichtes sei noch einmal kurz begründet, warum verhältnismäßig so einfache Fragestellungen immer noch nicht befriedigend beantwortet werden konnten. Das liegt überwiegend an Materialschwierigkeiten. Wir haben es mit dem kristallisierten Zustand zu tun und dem Einfluß „homöopathischer Dosen"; das erste ist noch schlimmer als das zweite, da es sich im Gegensatz zur Lichtbrechung, Kompressibilität, Röntgenstrukturanalyse usw. um strukturempfindliche Eigenschaften handelt; man kann leider Kristalle nicht herstellen, reinigen und handhaben wie Vakua, Gase oder Flüssigkeiten; das durch mehr oder weniger glücklichen Zufall er-

1) W. Bünger u. W. Flechsig, Zeitschr. f. Phys. **69**, 637, 1931.
2) Vgl. den 4. Vortrag dieser Reihe.

1) A. Smekal, Zeitschr. El. Chem. **34**, 472, 1928.
2) E. Friederich, Zeitschr. f. Phys. **31**, 813, 1925.
3) M. Le Blanc u. H. Sachse, l. c.

haltene Versuchsmaterial läßt sich im allgemeinen weder homogenisieren noch variieren; für eine gewisse Klasse von Stoffen haben Pohl und seine Mitarbeiter diese Schwierigkeiten in mühevoller Arbeit in gewissem Grade überwunden, im übrigen aber bleibt vorläufig nur der mühsame und leicht zu Irrtümern führende Weg, aus der Fülle der Beobachtungen das Wesentliche vom Zufälligen zu sondern.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität.

W. Schottky (Berlin-Siemensstadt), Leitungs- und Photoeffekte an Sperrschichten.

Meine sehr verehrten Damen und Herren!

Im Rahmen meines Referates möchte ich Ihre Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen für Vorgänge besonderer Art, die sich an den Berührungsstellen zweier verschiedener elektronisch leitender Körper abspielen. Wir denken uns etwa leitendes Selen, Bleiglanz oder Kupferoxydul in loser oder haftender Berührung mit einem Metall. Legen wir eine Spannung zwischen Halbleiter und Metall, so zeigt sich, daß an den Berührungsstellen, und zwar, wie aus Sonden- und Kapazitätsmessungen hervorgeht, innerhalb submikroskopischer Dimensionen, ein besonderer Übergangswiderstand auftritt, der merkwürdigerweise für verschiedene Stromrichtungen außerordentlich verschieden sein kann. Für die Schicht, in der sich diese für die Gleichrichterwirkung maßgebenden Übergangswiderstände ausbilden, hat sich der Name Sperrschicht eingeführt, ohne daß damit über einen besonderen materiellen Charakter dieser Schicht etwas gesagt sein soll; dieselbe Schicht erweist sich auch als maßgebend für den in den letzten Jahren näher untersuchten Sperrschicht-Photoeffekt.

Ehe ich Ihnen über diesen jüngeren Effekt berichte, darf ich den jetzigen Stand unserer Erkenntnis zusammenfassen, der die schon seit längerer Zeit bekannten elektrischen Eigenschaften der Berührungsstellen zwischen zwei Elektronenleitern betrifft. Eine bekannte und wichtige Feststellung ist hier an den Anfang zu setzen: Sperr- und Gleichrichterwirkungen treten niemals zwischen zwei sauberen Metallen auf, sondern immer nur zwischen Metallen und sog. Halbleitern, allenfalls auch zwischen Halbleitern untereinander. Der Entdecker dieses Trockengleichrichtereffektes oder, wie man längere Zeit sagte, Detektoreffektes, ist Ferdinand Braun, der im Jahre 1874 eine in Straßburg durchgeführte Untersuchung „Über die Stromleitung durch Schwefelmetalle" veröffentlichte[1]). Braun hatte die Gleichrichterwirkung metallischer Kontakte gegen FeS_2, PbS und einige komplexere Verbindungen und etwas später auch gegen Selen untersucht; er fand, daß die Erscheinungen meistens, wenn nicht immer, durch die Übergangsstelle Metall-Kristall bedingt sind, durch kleine Kontaktflächen begünstigt werden, jedoch auch noch vorhanden sind, wenn das Metall in den Halbleiter eingeschmolzen oder auf ihm galvanisch aufgetragen wird. Die späteren Untersuchungen haben zu den von Braun gefundenen Schwefelverbindungen noch einige weitere hinzugefügt; einige wenige Oxyde, wie z. B. Sauerstoffverbindungen von Zink, Zinn und Mangan sowie in neuerer Zeit von Kupfer, kamen hinzu, ferner Selenide und Telluride sowie gewisse elektronisch leitende Halogenide und, ziemlich isoliert stehend, das Siliziumkarbid, Karborund. Versucht man jedoch, das gefundene Material, zu dem u. a. G. W. Pierce[1]), M. J. Huizinga[2]), J. Strachan[3]), A. Schleede und H. Buggisch[4]) wertvolle Beiträge geliefert haben, zu ordnen, so gerät man in gelinde Verzweiflung über die Unübersichtlichkeit und die Fülle der Widersprüche in den bisherigen Beobachtungen. Schon die elementarste Frage nach dem Richtungssinn der Gleichrichterwirkung erfährt die verschiedenartigsten Beantwortungen, je nach der Herkunft oder Herstellung des halbleitenden Kristalls, nach dem angewandten Kontaktdruck, der Sauberkeit der Oberfläche, der thermischen und elektrischen Vorbehandlung usw.

Bei der Beurteilung des ganzen Gebietes wird es sich daher auch heute noch höchstens um allgemeine Mutmaßungen und heuristische Gesichtspunkte handeln können, nicht um erwiesene Gesetzmäßigkeiten. Als einer dieser möglichen heuristischen Gesichtspunkte erscheint mir der, daß in Wirklichkeit der Elektronenstrom — nur elektronische Phänomene interessieren uns hier — leichter vom besseren zum schlechteren Leiter übergeht als umgekehrt. Das ist für Kupferoxydul, für überschwefelten Bleiglanz, für Kupferjodür in Jodatmosphäre, für Selengleichrichter und für einige andere Fälle guter Gleichrichtung sichergestellt; alle Fälle, wo diese Regel durchbrochen scheint, sind wohl noch nicht so sicher und sauber untersucht, daß die Wirkung von Zwischenschichten, die dann den eigentlichen Halbleiter darstellen würden, oder sonstige Störungseffekte ausgeschlossen sind.

---

1) F. Braun, Pogg. Ann. **153**, 556, 1874.

1) G. W. Pierce, Phys. Rev. **25**, 31, 1907; Proc. Am. Ac. **44**, 317, 1908/09; Phys. Rev. **29**, 478, 1909.

2) M. J. Huizinga, Physik. Zeitschr. **21**, 91, 1920.

3) J. Strachan, W. W. a. R. R., S. 218ff, 1924.

4) A. Schleede und H. Buggisch, Zeitschr. f. anorg. Chem. **161**, 85, 1927; Physik. Zeitschr. **28**, 175, 1927.

Ein weiterer Gesichtspunkt, den man verfolgen kann, ist der, daß die Sperr- und Gleichrichterwirkung nur an solchen Substanzen auftritt, die einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes haben, also Halbleiter im Sinne der neueren theoretischen Vorstellungen sind. Nicht zu diesen Halbleitern gehören z. B. die neuerdings als Supraleiter erwiesenen Boride, Nitride und Karbide der Schwermetalle; hier ist auch kein Fall von Sperr- und Gleichrichterwirkung bekannt. Bleiglanz und Kupfersulfür, Cu_2S, die zu den Detektorsubstanzen gezählt werden, gehören auch nicht zu diesen Halbleitern im engeren Sinne, da sie gute Leitfähigkeit und einen positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes aufweisen. Hier scheint aber gerade die Tatsache, daß diese Substanzen in reinster Form auch vollkommen metallische Kontakte ergeben, zu einer Nachprüfung der genauen Eigenschaften der verunreinigten gleichrichtenden Modifikationen und speziell der Zusammensetzung der an der Kontaktstelle wirksamen Oberflächenschicht aufzufordern. Für Bleiglanz scheint eine Überschwefelung Bedingung zu sein; doch darf man dieses von Schleede und Buggisch gefundene Resultat anscheinend nicht in Richtung einer allgemeinen Forderung nach einem Überschuß der anionischen Komponente erweitern.

Außer allem Zweifel steht wohl bei der überwiegenden Mehrzahl der als Detektoren bekannten und benutzten Materialien der elektronische Charakter des Elektrizitätsüberganges durch die Sperrschicht. Das heißt aber nicht, daß in diesen Substanzen, besonders bei Erwärmung oder großer elektrischer Belastung, nicht auch Ionentransporte stattfinden können; in der Tat beobachtet man bei sehr vielen Detektoren Polarisations- und Nachwirkungseffekte, die sich nur durch eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Berührungsstelle deuten lassen. Es ist klar, daß derartige Effekte die Untersuchungsbedingungen rettungslos komplizieren und daß man zur Klärung der Elementareffekte zunächst Substanzen, Temperaturgebiete und Belastungen aufsuchen wird, die keinen Ionentransport und keine chemische Veränderung der Berührungsstelle zulassen.

In der Tat hat sich nun in den letzten Jahren im Kupferoxydul eine gleichrichtende Standardsubstanz gefunden, die nicht nur die technische Verwendung, sondern auch die wissenschaftliche Erforschung der Sperr- und Gleichrichtereffekte auf eine neue Basis gestellt hat. Ich möchte die Rolle, die das Cu_2O bei der Untersuchung der Sperrschichteffekte gespielt hat, mit der vergleichen, die dem Wolfram dank den Arbeiten Langmuirs in der Erforschung der elementaren Eigenschaften des Glühemissionsprozesses zugefallen ist. Eine solche Rolle kann eine mehr oder weniger zufällige sein, und ich will durchaus nicht behaupten, daß es nicht technisch und wissenschaftlich noch günstigere Gleichrichtersubstanzen geben kann als das Kupferoxydul. Jedenfalls kann man aber wohl sagen, daß für diese Substanz ein großes und im ganzen auch reproduzierbares Beobachtungsmaterial zusammengetragen ist, das zu vielen allgemeinen Eigenschaften der Trockengleichrichtersubstanzen den Schlüssel liefern wird. Es wird mir daher erlaubt sein, mich bei meinen weiteren Ausführungen über den elektrischen Sperrschichteffekt im wesentlichen auf das Kupferoxydul zu beschränken.

Daß beim Kontakt mit Kupferoxydul eine Gleichrichterwirkung auftritt, hat Ferdinand Braun schon 1877 auf Grund früherer Beobachtungen von A. Schuster vermutet[1]). 1908 wurde von Thompson der Versuch einer technischen Verwendung gemacht; erst seit den Untersuchungen von L. O. Grondahl, die Anfang 1925 in einer Patentanmeldung[2]) ihren ersten Niederschlag gefunden haben, setzt jedoch die neue Entwicklung ein, die zu den modernen Trockengleichrichtern geführt hat. Grondahl benutzt bekanntlich die starke Sperr- und Gleichrichterwirkung an der Grenze von Kupfer gegen eine auf dem Kupfer bei etwa 1000° C gebildete und bei etwa 500° C nachbehandelte Oxydulschicht, wobei an der äußeren Oberfläche des

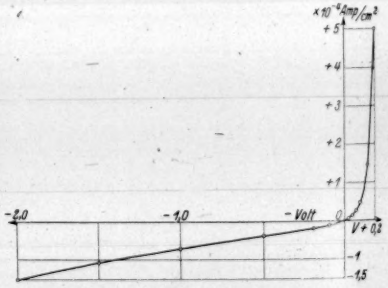


Fig. 1. Stromspannungs-Charakteristik eines Kupfer-Kupferoxydulgleichrichters nach Grondahl.

Oxyduls ein möglichst inniger, wenig sperrender Kontakt hergestellt wird. Mit dieser Anordnung war zum erstenmal ein beliebig großflächiger Trockengleichrichter gegeben, der zudem wegen des festen und durch äußere Einwirkungen wenig beeinflußbaren Zusammenhanges zwischen den

1) F. Braun, Wied. Ann. **4**, 476, 1878.
2) U.S.A. Pat. 1, 640, 335 v. T. 1, 25.

die Sperrschicht bildenden beiden Substanzen eine bisher unbekannte Konstanz und Reproduzierbarkeit aufwies. Die Charakteristik eines solchen Gleichrichters bezogen auf 1 cm² Oberfläche sehen Sie in Fig. 1; nach rechts sind Spannungen aufgetragen, die die Elektronen aus dem Kupfer in das Oxydul hinüberziehen, nach links solche, die sie aus dem Oxydul in das Kupfer überzuführen streben. Man sieht, daß die erste Spannungsrichtung von einigen Zehnteln Volt an einen sehr starken Stromdurchgang herbeiführt (Flußspannung), während in der umgekehrten Richtung nur etwa 1000mal kleinere Ströme fließen (Sperrspannung). Eine andere Darstellung desselben Sachverhaltes ist in Fig. 2

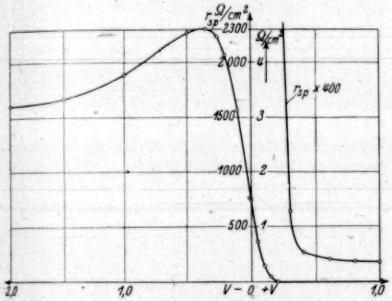


Fig. 2. Differentielle Widerstandscharakteristik desselben Gleichrichters.

gegeben. Hier ist als Ordinate der differentielle Widerstand, d. h. der reziproke Wert der Steigung $\frac{di}{de}$, der ersten Kurve aufgetragen, wieder bezogen auf die Oberflächeneinheit. Es hat sich bei der Untersuchung von Gleichrichtercharakteristiken als zweckmäßig herausgestellt, diese zweite Art von Kurven zu benutzen; sie zeigen viel schlagender als die Stromspannungskennlinien, wie sich die Sperrwirkung mit der Spannung ändert, und es ist hier auch möglich, den nicht von der Sperrschicht herrührenden Restanteil des Widerstandes durch einfache Höhenverschiebung der Abszissenachse zu eliminieren; diesen Restanteil, der im wesentlichen von der der Sperrschicht vorgeschalteten Oxydulschicht herrührt, bezeichnen wir als „Bahnwiderstand“ [1]).

1) Nachdem der Bahnwiderstand R_B ermittelt ist, ist es auch möglich, aus der von außen an den Gleichrichter gelegten Spannung e_a die Sperrschichtspannung $e_{Sp} = e_a - iR_B$ zu berechnen und durch diese Scherung die reine Stromspannungskurve (i, e_{Sp}) der Sperrschicht zu bestimmen. In den weiter unten abgebildeten Kurven ist diese Scherung in allen Fällen vorgenommen, wo iR_B nicht klein gegen e_a ist.

Wesentlich später als die Herstellung und Untersuchung der Grondahlschen inneren Sperrflächen gelang bei Kupferoxydul die einigermaßen reproduzierbare Herstellung von großflächigen Sperrschichtkombinationen, die die äußere Oberfläche einer Kupferoxydulplatte benutzen, auf die metallische Elektroden aufgepreßt oder aufgetragen werden. Bei den wissenschaftlichen Untersuchungen, die in den Laboratorien des Siemenskonzerns von meinen Mitarbeitern und mir durchgeführt wurden, haben jedoch gerade diese Versuche eine Hauptrolle gespielt, denn nur so schien es uns möglich, die hinreichende Anzahl von Variationen vornehmen zu können, um über den Charakter des Effektes näheren Aufschluß zu erhalten.

Bei jedem Versuch, die mit verschiedenen Kontaktsubstanzen und Aufbringungsarten beobachteten Resultate zu deuten und miteinander zu vergleichen, stößt man zunächst auf die Frage nach der Größe der wahren Berührungsfläche der beiden die Sperrschicht bildenden Substanzen, eine Frage übrigens, an der schon die genauere Diskussion der Grondahlschen Sperrschichtkombination scheitern mußte. Die aufschlußreichste Versuchsserie, die zur Klärung dieser Kontaktfrage durchgeführt wurde, knüpfte an die Feststellung an, daß außerordentlich große Sperrwiderstände auftreten, wenn man auf eine Kupferoxydulplatte einen Tropfen Quecksilber bringt. Wir haben daraufhin einen Glaszylinder mit einer durch Ätzen aufgerauhten Oxydulplatte abgeschlossen, einige Millimeter Quecksilber aufgefüllt und den Druck, mit dem das Quecksilber gegen das Oxydul gepreßt wird, dadurch variiert, daß wir den Zylinder mit einem inaktiven Gase füllten und unter verschiedenen Überdruck setzten. Die sich ergebende Versuchsserie ist in Fig. 3 wiedergegeben, und zwar in der bereits besprochenen Form der Widerstandscharakteristiken, wobei der Widerstandswert bei hohen Flußspannungen, der als Bahnwiderstand gedeutet wird, bereits abgezogen ist. Sie sehen, daß bei geeigneter Wahl des Ordinatenmaßstabes diese Kurven alle nicht allzu verschieden aussehen, obwohl die Sperrwiderstände, wie Sie aus der Bezifferung der Ordinaten erkennen, etwa im Verhältnis 1 : 2000 variieren. (Die im Flußgebiet aufgetragenen Streckengrößen geben den in allen Fällen numerisch ziemlich gleichen, aber wegen des verschiedenen Maßstabes sehr verschieden zur Geltung kommenden Bahnwiderstand an.) Dieser Befund legt schon den Schluß sehr nahe, daß dasjenige, was durch den äußeren Druck variiert wird, nichts Spezifisches, sondern etwas Extensives, nämlich die Größe der wahren Berührungsfläche zwischen Kupferoxydul und Quecksilber ist. Dieser Schluß wird fast zur

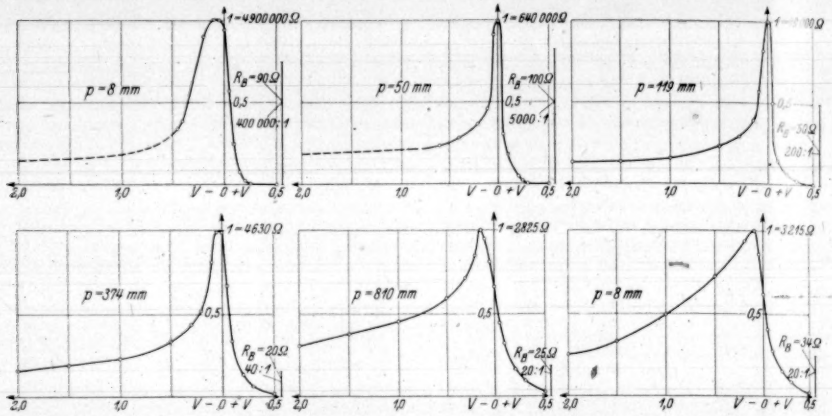


Fig. 3. Tabelle der Widerstandskurven von Cu_2O-Hg-Kombinationen unter verschiedenem Druck.

Gewißheit, wenn wir die letzte Kurve betrachten, die nach vorgängiger Druckbelastung wieder mit dem kleinsten anfänglichen Überdruck aufgenommen ist. Sie sehen, daß sich diese Werte kaum von denen der Höchstbelastung unterscheiden; das einmal an das Oxydul angepreßte Quecksilber ist haften geblieben, die Kontaktfläche ist dieselbe wie vorher, der Druck als solcher spielt keine Rolle.

Nach den Ergebnissen, die bei der Berührung von Kupferoxydul mit einem flüssigen Metall erhalten wurden, kann man sich leicht denken, welche ausschlaggebende Rolle auch bei der Berührung mit festen Elektroden die Art des Kontaktes spielen wird. Beim Aneinanderpressen der beiden festen Substanzen wird es hier offenbar sowohl auf die geometrische Oberflächenbeschaffenheit des Oxyduls wie auf die des Metalls ankommen und in höchstem Maße auf den Kontaktdruck; aber auch bei kathodisch aufgestäubten oder aufgedampften Schichten zeigt es sich, daß man alles andere erhält als einen innigen Kontakt auf breiter Fläche. Man kann heute mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß die Größe des Sperrwiderstandes, sein Verhältnis zum Bahnwiderstand des Oxyduls und damit der Grad der Gleichrichterwirkung zum allerwesentlichsten Teil durch die Größe, und die Art der Unterteilung, der Kontaktfläche bestimmt wird. Die beschränkte Zeit verbietet mir, auf die vielen hierüber gemachten Beobachtungen näher einzugehen.

Trotz dieser Komplikation durch den variablen und meist unbekannten Berührungsfaktor gibt es, wie das Beispiel des Quecksilbers zeigt, doch eine Methode, um wenigstens mit einer gewissen Annäherung den spezifischen Einfluß des Kontaktmaterials auf die Art der Sperrschichtwirkung herauszuschälen, und zwar, indem man die Widerstandskurve zeichnet, den bei hohen Flußspannungen bestimmten Bahnwiderstand abzieht und den Rest der Kurve schert und schließlich normiert, indem man den maximalen Sperrwiderstand bei allen Kurven gleich macht. Bei dieser Darstellung scheinen sich, wie das Kurvenmaterial in Fig. 4 zeigt, doch gewisse spezifische Unterschiede ergeben, freilich noch nicht in dem Sinne, daß zu einem bestimmten Kontaktmaterial eine von der Aufbringungsart unabhängige charakteristische Kurve zuzuordnen wäre; so ist z. B. der Unterschied zwischen dem Kontakt gegen das durch Säurereduktion aufgebrachte schwammige Kupfer und gegen angewachsenes Kupfer mindestens ebenso groß wie zwischen Kupfer und Graphit. Bei Goldbestäubung ergeben sich (Fig. 4c und 4d) erhebliche Unterschiede, über deren Ursachen wir heute jedoch noch nichts Bestimmtes wissen.

Zahlreich sind die Versuche, durch Feststellung der Temperaturabhängigkeit der Sperrschichtwiderstände einen Aufschluß über den Mechanismus des Effektes zu gewinnen. Mit einer gewissen Annäherung läßt sich der Sperrschichtwiderstand bei jeder Vorspannung, und speziell bei der Vorspannung 0, durch ein $e^{-b/T}$-Gesetz darstellen. Rechnet man die charakteristische Temperatur b in Austritts- oder Aktivierungsarbeit um, so erhält man bei Oxydul für den 0-Widerstand der Sperrschicht Werte von 0,15—0,35 Volt. Es ist nun bemerkenswert, daß diese charakteristischen Energiegrößen nahezu in dem Größenbereich derjenigen liegen, die den

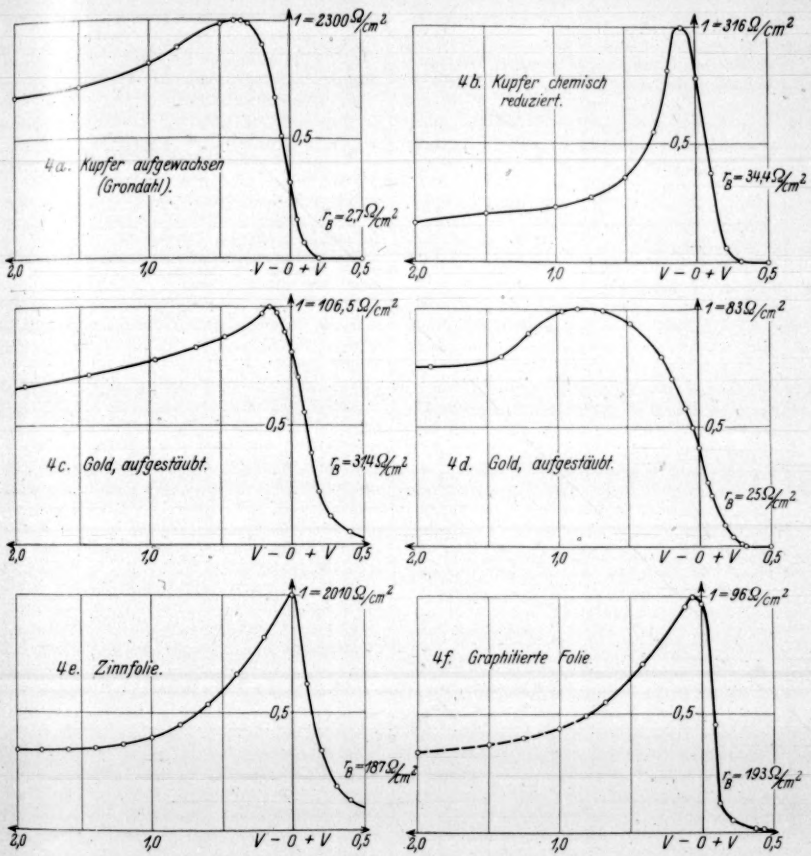


Fig. 4. Tabelle der normierten Widerstandskurven von geätztem Cu_2O gegen verschiedene Kontaktsubstanzen.

Temperaturgang des Leitvermögens des Oxyduls selbst bestimmen; auch hier variiert der Temperaturkoeffizient, wie Herr Gudden ausgeführt hat, je nach der Behandlungsart, annähernd in diesen Grenzen. In der Regel steigt der Sperrwiderstand mit abnehmender Temperatur stärker an als der Bahnwiderstand; bei sehr hochohmigem Oxydul ist es jedoch umgekehrt.

Über die spezifische Veränderung der differentiellen Widerstandskurve der Sperrschicht mit der Temperatur gibt Fig. 5 Aufschluß, bei der die Widerstandskurven eines Grondahl-Gleichrichters bei $+24{,}5$, -9 und -76^0 C miteinander verglichen sind. Die Maximalwerte sind wieder in gleichem Ordinatenmaßstabe gezeichnet. Man erkennt, daß bei tiefen Temperaturen der Feldeinfluß in der Sperrichtung relativ größer ist und daß das Verhältnis $R_0/R_{max.}$ zunimmt. Dasselbe wird auch bei Vorderwandgleichrichtern beobachtet.

Vielleicht noch interessanter für den Theoretiker ist die Frage nach der Kapazität der Sperrschicht, die Frage, in welcher gegenseitigen Entfernung sich bei angelegter Wechselspannung die Ladungen ansammeln, kurz gesagt, die Frage nach der Dicke der Sperrschicht. Über eine eingehende Untersuchung dieser Frage an Grondahlschen Gleichrichtern ist schon vor 2 Jahren

von Herrn Dr. Deutschmann[1]) in Prag berichtet worden; schon damals bemerkten wir, daß die Bestimmung der Sperrschichtdicke aus den Kapazitätsmessungen an der Unkenntnis des

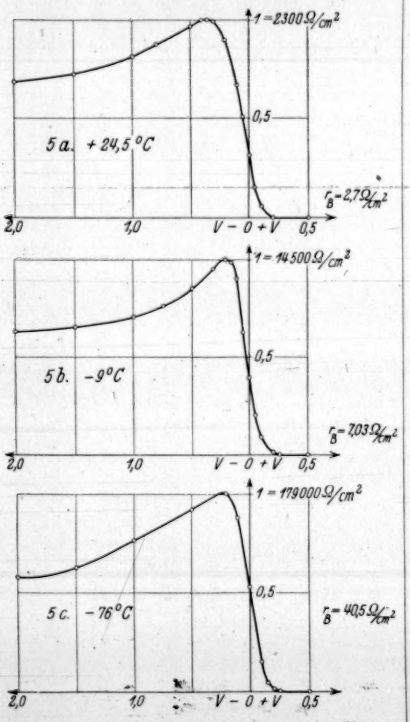


Fig. 5a—c. Veränderung der Sperrschicht-Widerstandskurven mit der Temperatur (+ 24,5, − 9 und − 76° C).

wahren Berührungsfaktors zwischen Oxydul und Mutterkupfer scheiterte. Inzwischen haben sich nun die Anhaltspunkte dafür, daß beim Grondahlschen Gleichrichter nur ein sehr kleiner Teil der geometrischen Berührungsfläche wirklich Kontakt macht, erheblich vermehrt, und wir sind an das Problem jetzt gewissermaßen vom anderen Ende herangegangen, indem wir diejenige Kupferoxydul-Metall-Kombination, bei der wir die kleinsten Absolutwerte des Sperrwiderstandes bekamen, zur Kapazitätsbestimmung herangezogen haben, nämlich aufgestäubte Goldschichten auf poliertem Oxydul. Dabei ergaben sich an 5 Versuchsplatten Kapazitätswerte zwischen 0,4 und 1,2 $\mu F/cm^2$, Mittelwert 0,8 $\mu F/cm^2$, nur wenig abhängig von der etwa im Verhältnis 1:300 variierenden Bahnleitfähigkeit der Proben. Das ist etwa der 30fache Betrag der früheren Messungen und entspricht, wenn man mit der Diel.-Konstante 12 des massiven Oxyduls rechnet, etwa $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ cm oder etwa 25 raumzentrierten Elementarwürfeln des Sauerstoffgitters im Cu_2O.

Sind somit gewisse Unterlagen für eine Theorie der Sperrschichtwirkung des Kupferoxyduls und damit der elektronischen Detektorwirkung überhaupt vorhanden, so sind wir doch wohl von einer unzweifelhaften Deutung und quantitativen Erklärung der Phänomene noch ziemlich weit entfernt. Die Annahme, daß der Halbleiter und Leiter durch eine distanzwahrende Schicht getrennt sind, in der nahezu die Entladungsbedingungen der erzwungenen Elektronenemission im Vakuum gelten[1]), ist neuerdings von W. Ch. van Geel[2]) wieder aufgenommen und auf Grund der modernen Metallelektronentheorie quantitativ diskutiert worden, wobei der Autor mit Recht bemerkt, daß der potentielle und der statistisch-kinetische Teil der gesamten Austrittsarbeit sich verschieden in dem übergehendem Strom auswirken, so daß auch Stoffe mit gleicher Gesamtaustrittsarbeit bei distanzierter Berührung Gleichrichtereffekte gegeneinander zeigen können. Von einer ganz anderen Überlegung geht eine interessante neue Theorie von C. Wagner[3]) aus. Wagner nimmt an, daß sich das ganze Spannungsgefälle der Sperrschicht noch im Innern des Oxyduls ausbildet, daß an der Übergangsstelle vom Oxydul zum Metall nur statistische Übergangswahrscheinlichkeiten die in beiden Richtungen gleichzeitig übergehenden Ströme bestimmen und daß das starke Anwachsen des Flußstromes mit der Vermehrung der Zahl gewisser, von der Raumladungsverteilung abhängiger, zur Elektronenaufnahme fähiger Stellen an der Grenzfläche des Oxyduls zusammenhängt.

Sind demnach beide Theorien noch nicht in allen Zügen befriedigend, so ist doch zuzugeben, daß keine der beiden Vorstellungsgruppen, als deren Repräsentanten sie angesehen werden können, heute schon als widerlegt gelten kann. Vor jeder Diskussion über die Unsymmetrie des Stromdurchganges durch die Grenzschicht scheint mir die Frage zu stehen, wodurch überhaupt an der Grenzschicht ein spezifischer Zusatzwiderstand auftreten kann, der ohne Vorspannung

1) W. Schottky u. W. Deutschmann, Physik. Zeitschr. **30**, 839, 1929.

1) Zeitschr. f. Phys. **14**, 87, 1923.
2) Zeitschr. f. Phys. **69**, 765, 1931.
3) Physik. Zeitschr. **32**, 641, 1931.

bereits 300—1000 mal größer ist als der spezifische Widerstand einer massiven Oxydulschicht von der maximal möglichen Dicke der Sperrschicht, und zwar offenbar, ohne daß eine materielle Verschiedenheit der obersten Oxydulhaut gegenüber dem Innern angenommen werden darf. Glaubt man, diesen Zusatzwiderstand durch einen wellenmechanischen Tunneleffekt an einer wenige Atomschichten dicken distanzwahrenden Schicht unbekannten Ursprungs erklären zu können, so macht es keine besondere Mühe, die Unsymmetrie des Elektronenüberganges aus dem Halbleiter heraus und in ihn hinein zu deuten; man braucht z. B. nur von der Annahme der Wellenmechaniker, über die Ihnen Herr Bloch nachher noch einiges sagen wird, Gebrauch zu machen, wonach im Halbleiter nur wenige thermisch gehobene Elektronen den Leitungsmechanismus besorgen, während das im Metall vorhandene unerschöpfliche Reservoir an Leitungselektronen im Halbleiter nur in unzugänglichem, gebundenem Zustande vorhanden ist. Man kann dann qualitativ verstehen, daß in der einen Richtung beliebig viel Elektronen überquellen können, während in der anderen Richtung nur spärliche Ströme fließen. Ob aber diese Vorstellung wirklich das Richtige trifft, wage ich nicht zu entscheiden, so lange es nicht gelungen ist, Kapazitäten der Sperrschicht nachzuweisen, die wirklich atomaren Dicken entsprechen, oder umgekehrt den Nachweis endlicher Eindringtiefen der oberflächlichen Raumladungen auf unabhängigem Wege zu führen.

Ich komme jetzt zur Diskussion der Photoeffekte, die sich an der geschilderten Sperrschicht ausbilden. Über solche Sperrschicht-Photoeffekte, wie sie bei dem Grondahlschen Gleichrichter auftreten, konnte ich voriges Jahr auf der Königsberger Tagung einige Versuche mitteilen, aus denen der Mechanismus des Effektes, wenigstens in seinen gröbsten Zügen, zur Evidenz gebracht wird, ein Mechanismus übrigens, der in ähnlicher Weise auch im Grondahlschen Kreise vermutet wurde. Der Photostrom kommt hiernach bei den Grondahlzellen dadurch zustande, daß das Licht im Kupferoxydul Elektronen auslöst und durch die Sperrschicht an der Grenze Oxydul-Mutterkupfer hindurchwirft. Der Rückfluß dieser Elektronen, teils durch die Sperrschicht selbst, teils über eine zweite Elektrode und ein angelegtes Meßinstrument, bestimmt die nach außen meßbaren Photoströme. Ist der Sperrschichtwiderstand verschwindend klein gegenüber den anderen inneren oder äußeren Widerständen, so gelangt kein merklicher Teil des Sperrschicht-Photostromes nach außen; die Existenz einer sehr dünnen Sperrschicht mit relativ hohem Widerstand ist also Voraussetzung für die Beobachtbarkeit des Effektes.

Wenn es einmal im Laufe der wissenschaftlichen Entwicklung gelungen ist, einen bestimmten Effekt in Reinkultur zu züchten und zu untersuchen, so wird sich in den meisten Fällen herausstellen, daß derselbe Effekt schon sehr vielen anderen Beobachtungen zugrunde gelegen hat, deren Deutung viel weniger klar war. Wir dürfen wohl heute annehmen, daß wir einen Sperrschicht-Photoeffekt als wesentlichen und primären Vorgang schon bei dem 1839 von Becquerel entdeckten Photoeffekt anzunehmen haben, der in der Ausbildung einer Potentialdifferenz zwischen belichteter und unbelichteter Elektrode einer Elektrolytanordnung besteht. Trockene Leiterkombinationen, bei denen nach unserer jetzigen Kenntnis ein Sperrschicht-Photoeffekt wahrscheinlich eine ausschlaggebende Rolle gespielt haben muß, sind ebenfalls schon lange bekannt. Ich brauche hier nur an gelegentliche Beobachtungen von Adams und Day[1]) an Selenschichten zwischen durchsichtigen Platinelektroden auf Glas zu erinnern, die bereits im Jahre 1876 gemacht wurden, dann u. a. an Beobachtungen von J. Ch. Bose 1904 an Blei- und Zinnverbindungen[2]), endlich an die eingehenden Untersuchungen an Argentit (Ag_2S) mit aufgesetzten Kontaktschneiden von H. H. Sheldon und P. H. Geiger 1922[3]). Geiger ist auch der erste gewesen, der 1926, anscheinend im Grondahlschen Laboratorium, an dessen neu entdecktem Gleichrichter das Auftreten eines Photoeffektes bei geringen angelegten Vorspannungen entdeckt hat[4]). Die Auffindung dieses Effektes, den wir jetzt als Hinterwandeffekt bezeichnen, ist so eng mit der Handhabung oder wenigstens theoretischen Beherrschung des Grondahlschen Gleichrichters verknüpft, daß es fast selbstverständlich ist, daß er in dem Ursprungsland dieses Gleichrichters zuerst beobachtet wurde.

Ein wichtiger Fortschritt, der in Deutschland erzielt wurde, ist die Auffindung und technische Ausgestaltung des Vorderwandeffektes, eines Sperrschicht-Photoeffektes an ausgedehnter Fläche, der an der Sperrschicht zwischen einem Halbleiter und einer atomar aufgebrachten durchsichtigen Metallhaut auftritt und bei dem das Licht von der Seite dieser Metallhaut her auf die Vorderwand des Halbleiters auftrifft. Ein solcher Effekt konnte natürlich nur realisiert werden,

1) Adams und Day, Proc. Roy. Soc. **25**, 113, 1876.

2) J. C. Bose, U.S.A. Pat. 755840, 1904.

3) H. H. Sheldon und P. H. Geiger, Proc. Nat. Acad. Amer. **8**, 161, 1922.

4) P. H. Geiger, Brit. Pat. 277610, 1927 (Prior. U.S.A. v. 14. 9. 26).

wenn es gelang, zwischen möglichst fest aufgebrachten durchscheinenden Metallelektroden und der äußeren Oberfläche von Halbleitern eine gute Sperrwirkung herzustellen, und in dieser Richtung sind u. a. gerade die im ersten Teil meines Referates geschilderten Versuche mit Kupferoxydul sehr lehrreich gewesen. Der Hauptvorteil ist der, daß beim Vorderwandeffekt gerade dasjenige Licht, das im Halbleiter sehr stark absorbiert wird und infolgedessen viele Photoelektronen auslösen kann, noch für den Effekt nutzbar gemacht wird, während beim Hinterwandeffekt nur das durch viele μ dicke Schichten des Halbleiters durchgelassene Licht zur Wirkung kommt. Die Schwächung durch die Metallhaut auf etwa $^1/_3$ ist gegenüber diesem Vorteil von geringerer Bedeutung.

Wenn durch die in Königsberg geschilderten Versuche die Grundlage des Sperrschicht-Photoeffektes sichergestellt war, so mußten damals noch fast alle weiteren Fragen über den genaueren Mechanismus des Effektes offen bleiben. Im vergangenen Jahr sind nun von verschiedenen Seiten wertvolle Beiträge zur Erkenntnis des Effektes geliefert worden, so daß ich näher auf verschiedene Punkte eingehen kann, ohne natürlich den Fachrednern, die sich heute nachmittag mit diesem Thema beschäftigen, vorgreifen zu wollen.

Ein sehr großes Arbeitsfeld für die Untersuchung bietet zunächst die Frage nach der Abhängigkeit des Sperrschichtphotostromes[1]) von der Vorspannung, der Intensität und der Veränderungsgeschwindigkeit des auffallenden Lichtes sowie von der Temperatur. Untersuchungen dieser Art sind innerhalb des Siemenskonzerns 1929/30 von O. v. Auwers und H. Kerschbaum[2]) durchgeführt worden, weitere Veröffentlichungen liegen vor von H. Teichmann[3]), E. Perucca und R. Deaglio[4]) sowie V. Brazzoduro[5]). Auch die heutigen Fachvorträge werden darüber Neues bringen. Die Auswertung des bei derartigen Messungen sich ergebenden Rohmaterials ist nicht ganz einfach, weil die an der Sperrschicht auftretende Vorspannung e_{Sp} bei Stromdurchgang nicht mit der von außen angelegten Spannung e_a identisch ist, ferner die Schwächung des Sperrschichtphotostromes durch den vorgeschalteten Bahnwiderstand berücksichtigt werden muß und schließlich, weil bei endlichen Vorspannungen ein innerer Photoeffekt in untrennbarer Verknüpfung mit dem Sperrschichteffekt gemessen wird.

Es ist deshalb bis heute noch nicht gelungen, die Spannungsabhängigkeit des eigentlichen Sperrschichtphotoeffektes einwandfrei sicherzustellen. Als Beispiel für die Methode, nach der

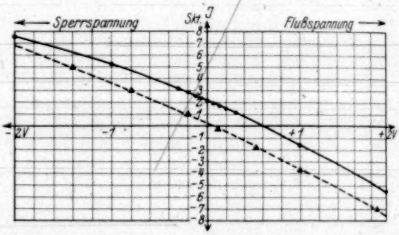


Fig. 6. Photostrom in Abhängigkeit von der Vorspannung. Extremfälle mit möglichst starkem und möglichst schwachem Sperrschichtphotoeffekt.

diese Aufgabe nach meiner Meinung einigermaßen genau zu lösen sein wird, zeige ich Ihnen in Fig. 6 zwei Kurven, die den Photostrom, also den Zusatzstrom bei Belichtung, in Abhängigkeit von der Vorspannung e_a darstellen. Beide sind bei -183^0 C aufgenommen und beziehen sich auf Kupferoxydulvorderwandzellen mit Goldbestäubung; die obere Kurve ist jedoch an einer stark sperrenden Zelle und mit einer für den Sperrschichtphotoeffekt selektiven Wellenlänge aufgenommen, die andere mit einer schwach sperrenden Zelle und mit einer für den inneren Photoeffekt günstigen Wellenlänge. Die Maßstäbe der beiden Kurven sind willkürlich. Sie sehen jedoch, daß die obere Kurve sehr wahrscheinlich als Überlagerung einer reinen Sperrphotokurve und eines spannungsproportionalen inneren Photoeffektes gedeutet werden muß, wobei dieser letzte Teil durch den wechselnden Anteil der Sperrspannung an der Gesamtspannung in leicht verständlicher Weise deformiert ist. Wenn man annimmt, daß bei hohen Flußspannungen zugleich mit dem Verschwinden des Sperrwiderstandes auch der Sperrphotoeffekt verschwindet, kann man aus derartigen Kurven den Spannungsgang

1) In mehreren Arbeiten wird statt des Photostromes die durch das Licht hervorgerufene (zusätzliche) Leerlaufspannung zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Ist $f(e_{Sp}, H)$ die Funktion, die den gesamten durch die Sperrschicht fließenden Strom i in Abhängigkeit von der Sperrschichtspannung e_{Sp} und der (u. U. monchromatischen) Lichtdichte H angibt, so ist der primäre Sperrschichtphotostrom oder „photomotorische Strom" I_F definiert durch: $I_F = f(e_{Sp}, H) - f(e_{Sp}, 0)$. Dagegen ist die durch das Licht hervorgerufene Leerlaufspannung E_F definiert durch: $f(e_{Sp} + E_F, H) - f(e_{Sp}, 0) = 0$. Beide Größen sind also durch die Funktion f vollkommen bestimmt, und keine nimmt irgendeine Aussage über den Charakter dieser Funktion vorweg.

2) O. v. Auwers und H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. **7**, 129, 1930.

3) H. Teichmann, Zeitschr. f. Phys. **67**, 192, 1931.

4) E. Perucca und R. Deaglio, Ann. d. Phys. **10**, 257, 1931; E. Perucca, Nuov. Cim. **8**, Nr. 3, 1931.

5) V. Brazzoduro, Atti Ac. Sc. Torino **66**, 157, 1931.

des reinen Sperrschichteffektes berechnen und kommt dabei zu dem Ergebnis, daß bei -183^0 die Sperrschichtphotoelektronen bei Anregung mit 600 $\mu\mu$ noch gegen mehrere Zehntel Volt Gegenspannung anzulaufen vermögen und daß bei beschleunigenden Spannungen, d. h. Sperrspannungen des Gleichrichters, eine Art Sättigungsstrom erreicht wird, der nicht erheblich größer als der Nullstrom ist.

Zur Frage der Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotostromes möchte ich an dieser Stelle nur bemerken, daß nach Einführung der notwendigen Korrekturen kein erheblicher Gang von I_F mit der Temperatur mehr übrig zu bleiben scheint. Soweit jedoch ein Gang vorhanden ist, ist er sicher für verschiedene Wellenlängen verschieden; die Spektralkurve des Sperrschichtphotoeffekts scheint sich bei abnehmender Temperatur der des inneren Photoeffekts an Oxydul immer mehr anzunähern.

Ich komme nun zu dem Kernproblem, das bei der Untersuchung aller Photoeffekte auftritt: Wie groß ist die Ausbeute des Sperrschichtphotoeffektes, genauer: die Zahl der Elektronen, die die Sperrschicht passieren, pro Lichtquant des auf die Sperrschicht auffallenden Lichtes? Diese Frage hat nur für Versuche ohne angelegte Spannung Interesse und ferner, da die Wirksamkeit verschiedenfarbigen Lichtes außerordentlich verschieden ist, nur unter Beschränkung auf monochromatisches Licht und mit hinreichender Variation der Wellenlänge des Lichtes. So zeigt sich dieses Problem aufs engste verknüpft mit der Frage der Spektralkurve des Sperrschichtphotoeffektes. Spektralkurven an Selenvorderwandzellen sind von L. Bergmann[1]) und von B. Lange[2]) veröffentlicht worden, ferner hat Lange Kupferoxydulhinterwandzellen mit Gitter und Bleiglanz mit einer Kontaktspitze untersucht. Soviel sich bisher übersehen läßt, tritt bei Vorderwandzellen im allgemeinen ein starkes Maximum des Sperrschichtphotoeffektes am langwelligen Ende der strukturellen Absorptionsbande auf; absolute Ausbeuteangaben fehlen bisher. Herr Dr. Waibel hat sich daher bei uns der Aufgabe unterzogen, für Kupferoxydulvorderwandzellen die Spektralabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffektes unter Berücksichtigung des in der durchscheinenden Metallhaut absorbierten Lichtes in Elektronen pro Lichtquant zu messen; gleichzeitig hat er das Material über die Spektralabhängigkeit der Absorption im Kupferoxydul vervollständigt. Da Herr Dr. Waibel zu den Referenten gehört, die zugunsten anderer von ihrem Vortrag zurückgetreten sind, möchte ich mir erlauben, Ihnen hier kurz einige Ergebnisse seiner z. T. experimentell nicht ganz einfachen Untersuchungen mitzuteilen. Ich zeige Ihnen in Fig. 7a die aus 5 ähnlichen Einzelmessungen an verschiedenen Objekten gemittelte Ausbeutekurve einer Kupferoxydulvorderwandzelle mit durchscheinender Goldbestäubung in Prozent

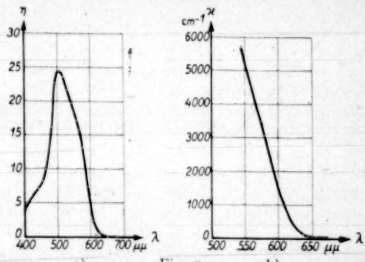


Fig. 7.

a) Quantenausbeute einer Cu_2O-Vorderwandzelle mit Goldbestäubung in Proz. Elektronen pro auffallendes Lichtquant.

b) Absorptionskoeffizient des Cu_2O in mm^{-1}.

Elektronen pro Lichtquant der durch die Metallhaut hindurchgedrungenen und auf die Oberfläche des Kupferoxyduls auffallenden Strahlung; es handelt sich hierbei um Messungen bei Zimmertemperatur.

Es ergeben sich hierbei maximale Ausbeuten η von etwa 25 Proz., in einzelnen Fällen sogar bis zu 50 Proz., d. h. das halbe Quantenäquivalent oder fast ein Coulomb pro Grammkalorie. Diese maximalen Ausbeuten sind, wie ich gleich bemerken will, weitgehend unabhängig vom Bahnwiderstand des Oxyduls durch 5 Zehnerpotenzen hindurch. Die wirklichen selektiven Ausbeuten sind wegen der Absorption der Metallschicht etwa 3mal kleiner, maximal etwa $^1/_2$ Coulomb pro kl. Kalorie. Um den relativen Gang der Ausbeute des Sperrschichtphotoeffektes zu diskutieren, betrachten wir zunächst in Fig. 7b den an Oxydulproben gleicher Herstellung gemessenen Absorptionskoeffizienten $\varkappa$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge; die Messung wurde hierbei so eingerichtet, daß die Änderung der durch eine glasklare Cu_2O-Probeplatte hindurchgelassenen Gesamtenergie mit der Plattendicke den Absorptionskoeffizienten bestimmt. Man erkennt, daß in dem spektralen Gebiet, wo beide Größen gemeinsam gemessen werden konnten, der Sperrschichteffekt mit wachsender Absorption dauernd zunimmt. Nun ist ein Grund für eine derartige Zunahme des Sperrschichteffektes mit wachsender Absorption sehr plausibel; je größer die Absorption ist, desto mehr photoelektrische Prozesse werden in unmittelbarer Nähe der Grenzfläche ausgelöst, eine desto größere Zahl von Elektronen

1) L. Bergmann, Physik. Zeitschr. **32**, 286, 1931.
2) B. Lange, Naturw. **19**, 525, 1931.

wird also auch zur Sperrschicht gelangen und durch sie hindurchtreten können. Würde es nur auf den Ort, nicht auf die spezifische Wirkung jedes einzelnen Lichtabsorptionsaktes ankommen, so müßte die Sperrstromausbeute dem Absorptionskoeffizienten umgekehrt proportional, also $\eta/\varkappa$ von der Wellenlänge unabhängig sein; diese Behauptung läßt sich durch Auftragen der gemessenen $\eta/\varkappa$ gegen die Wellenlänge λ experimentell prüfen. Die Größe $\eta/\varkappa$ hat jedoch überdies eine anschauliche Bedeutung; sie bezeichnet, wie man sich überlegen kann, die Höhe derjenigen Schicht, die zur vollen Erzeugung des beobachteten Sperrschichtstromes gerade ausreichen würde, wenn das innerhalb dieser Schicht absorbierte Licht ein volles Elektron pro absorbiertes Lichtquant durch die Sperrschicht entsendete. Wir können diese Höhe deshalb anschaulich auch als Quantenäquivalenthöhe bezeichnen. Fig. 8 zeigt Ihnen nun die in der angegebenen Weise berechnete Quantenäquivalenthöhe in Abhängigkeit von der Wellenlänge bis etwa zum Maximum der Ausbeute des Sperrschichtphotoeffektes. Die Kurve zeigt, wenn man von der nur

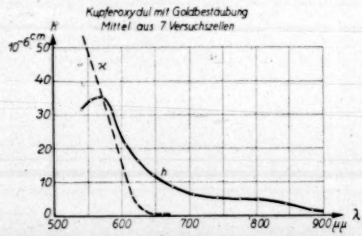


Fig. 8. Quantenäquivalenthöhe in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Kupferoxydul-Vorderwandzelle mit Goldbestäubung, Mittel aus 5 Versuchszellen).

gleichnisweise eingeführten Bedeutung von h absieht, daß bei langen Wellen die innerhalb einer bestimmten Entfernung von der Grenzfläche absorbierte Lichtenergie etwas schlechter zur Erzeugung von Sperrschichtphotoelektronen ausgenutzt wird. Mit Annäherung an die strukturelle Absorptionsbande wird jedoch die Ausnutzung immer besser und erreicht bei etwa 570 mμ ein Maximum, um dann wieder zu kleineren Werten abzusinken. Die relativen Änderungen der Quantenäquivalenthöhe in dem einigermaßen gut durchmeßbaren Gebiet zwischen 550 und 800 mμ sind jedoch nicht sehr beträchtlich; während der Absorptionskoeffizient sich etwa im Verhältnis 1 : 300 verändert, variiert h hier nur im Verhältnis 1 : 7. Diese Änderung scheint jedoch reell zu sein und würde somit einen Unterschied gegenüber den Ausbeutemessungen des inneren Photoeffektes, z. B. an Diamant, ergeben, wo die Ausnutzung der auf der langwelligen Seite der Absorptionsbande absorbierten Lichtenergie zur Auslösung von Photoelektronen konstant = etwa 100 Proz. zu sein schien, um dann nach der Mitte der Absorptionsbande zu stark abzufallen.

Das Wichtigste an dem Versuchsergebnis sind aber wohl die beobachteten Absolutwerte von h, die noch größer werden können, wenn man den wahrscheinlich nur teilweisen Kontakt der Goldelektrode mit der Oxydulunterlage in Rechnung setzt. Als Mindestwert für die Wirkungstiefe bei Zimmertemperatur ergibt sich hiernach die Größenordnung von fast 1 μ.

Ich glaube, daß mit dieser Feststellung einer der Hauptschlüssel zum Verständnis des Sperrschichtphotoeffektes gefunden ist. Alle bisherigen Messungen sprechen dafür, daß in Leitern und Halbleitern die unabgelenkten Bahnwege der Elektronen nur etwa 10^{-6} cm lang sind; will man nicht die recht unwahrscheinliche Annahme einer Vielfacherzeugung von Photoelektronen durch einen einzigen Absorptionsakt diskutieren, so ist es nach den soeben diskutierten Ausbeutewerten und Wirkungstiefen ganz unmöglich, daß nur solche Photoelektronen zum Sperrschichtphotoeffekt etwas beitragen, die in Entfernungen kleiner als 10^{-6} cm von der Grenzfläche ausgelöst sind. Es scheint vielmehr notwendig, anzunehmen, daß die Photoelektronen imstande sind, eine sehr große Anzahl von Zusammenstößen zu erleben, ohne wieder absorbiert zu werden, und weiter, daß sie fähig sind, auch nach einer sehr großen Zahl von Zusammenstößen noch die Sperrschicht zu durchdringen. Ich glaube, daß sich hier Zusammenhänge finden lassen mit der in dem Vortrag von Herrn Gudden erwähnten Schubstrecke der Elektronen in Isolatoren, die ja auch sehr viel größer ist als die freie Weglänge. Diese Schubstrecke ist zwar der Feldstärke proportional; man überlegt sich jedoch leicht, daß es sich bei der Entstehung dieser Schubstrecke nur um eine einseitige Beeinflussung eines Diffusionsvorganges durch das Feld handeln kann, und wenn man die bisher bekannten Werte einsetzt, so kommt man für ein einzelnes ausgelöstes Photoelektron auf spontane Haftwege („Schwarmwege") von der Größenordnung vieler μ.

Damit wäre aber wahrscheinlich gemacht, daß zwischen den Elektronen des inneren Photoeffektes und den Sperrschichtelektronen nicht nur ein Zusammenhang, sondern völlige Identität besteht und daß der Sperrschichtphotoeffekt, grob ausgedrückt, ein mit der endlichen Lebensdauer der ausgelösten inneren Photoelektronen zusammenhängender Diffusionseffekt ist. Ich hoffe, daß uns die Fachvorträge des heutigen Tages weitere Beiträge zur Klärung dieser Frage bringen.

W. Flechsig (Berlin-Charlottenburg), Über die Stromspannungsabhängigkeit bei der lichtelektrischen Leitung in Kristallen.

Meine Damen und Herren!

Die Untersuchungen, über die ich Ihnen heute berichten möchte, wurden von mir im Göttinger Institut ausgeführt und bauen auf den bekannten Arbeiten von Gudden und Pohl auf. Gestatten Sie mir daher, daß ich zunächst kurz zur Erleichterung des Verständnisses des Folgenden das Bild erläutere, das Gudden und Pohl[1]) der Deutung ihrer Ergebnisse zugrunde gelegt haben. Fig. 1a ist ein rohes Schema der lichtelektrischen Leitung. Es ist als Schnitt durch den lichtelektrisch leitenden Kristall senkrecht zu den Elektroden (den parallelen senkrechten Linien) aufzufassen. Die im Kristallinnern markierten Strecken sollen die Wegstreckenkomponenten der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen in Richtung des elektrischen Feldes andeuten. Die Bewegung jedes Elektrons wird als Verschiebungsstrom wahrgenommen. Bei Messung des lichtelektrischen Stromes in einer Aufladeschaltung liefert ein Elektron nur den Beitrag $\frac{e \cdot w}{d}$, wenn w die Wegstreckenkomponente, d die Kristalldicke bedeutet. Wachsen die Strecken w proportional zur Feldstärke, so ergibt sich das Ohmsche Gesetz, solange w klein genug im Verhältnis zu d ist. Wird w vergleichbar zu d (Fig. 1b), so erfolgt in steigendem Maße eine Begrenzung der Wege w durch die Elektroden, die zu einem Abbiegen der Stromspannungscharakteristik in eine Sättigung führt. Der Sättigungswert wird erreicht, wenn alle ausgelösten Elektronen die Elektrode erreichen, er ist daher $\frac{N \cdot e}{2}$, wenn e die Elementarladung und N die Zahl der ausgelösten Elektronen bei gleichmäßiger Belichtung des Kristalles ist. Die aus dem Sättigungswert ermittelte Zahl der Elektronen befand sich bei Diamant, Zinkblende und Zinnober in Übereinstimmung mit der Zahl der absorbierten Lichtquanten[2]).

Das Kristallmaterial, das ich meinen Untersuchungen zugrunde gelegt habe, ist das vom Schumannviolett bis ins langwellige Ultrarot völlig lichtdurchlässige Steinsalz, das durch Bestrahlung mit Röntgenlicht eine Gelbverfärbung erhalten hat. Die hierdurch entstehende Absorption zeigt Fig. 1c für zwei verschiedene Temperaturen. Die lichtelektrische Leitfähigkeit zeigt einen entsprechenden Verlauf, nur fehlt das kleine langwellige Maximum und wohl auch der Anstieg nach dem Kurzwelligen, wie in der soweit durchgezeichneten Absorptionskurve bei Zimmertemperatur vorhanden. (Der Anstieg nach dem Kurzwelligen fällt in ganz reinen Kristallen vielleicht überhaupt weg.) Die ersten Untersuchungen an diesem Material stammen von Röntgen, die Einzelheiten sind besonders den Arbeiten von Z. Gyulai und R. Ottmer entnommen[1]).

Das Steinsalz gehört nach der Einteilung von Gudden und Pohl[2]) zu einer Gruppe von lichtelektrischen Leitern, die erst nach der verfärbenden Vorbehandlung lichtelektrisch leitend werden. Wie in der Gruppe der schon von Natur

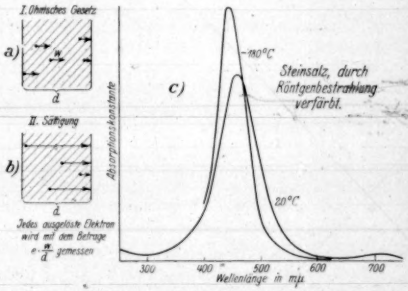


Fig. 1. Schema zur lichtelektrischen Leitung. Kristallmaterial.

lichtelektrisch leitenden Substanzen zeigt sich auch bei ihm die Erscheinung der Sättigung. Von der Überlegung ausgehend, daß unter den obengenannten Annahmen die Spannung, bei der Sättigung erreicht wird, von der Kristalldicke quadratisch abhängen muß, gelang der Nachweis dieser Sättigung bei Kristalldicken von der Größenordnung eines Zehntel Millimeters[3]). Die quadratische Abhängigkeit kommt ganz einfach so heraus, daß bei konstanter Spannung Verringerung der Kristalldicke gleichzeitig zu einer Steigerung der Feldstärke und einer Verkürzung der Sättigungswegstrecken führt. Fig. 2 zeigt aus einer früheren Arbeit den Strom als Funktion von Spannung durch Quadrat der Kristalldicke bei vier verschiedenen Kristallen. Wir wollen uns hieraus merken, daß bei den jetzt zugrunde gelegten Vorstellungen zur Erreichung einer Wegstrecke der Elektronen von 1 mm eine Feldstärke von 400 000 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ erforderlich ist. Außer-

1) W. C. Röntgen und A. Joffé, Ann. d. Phys. (4) **64**, 1, 1921; Z. Gyulai, Zeitschr. f. Phys. **31**, 296, 1925; R. Ottmer, Zeitschr. f. Phys. **16**, 170, 1923.
2) B. Gudden u. R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **16**, 170, 1923.
3) W. Flechsig, Zeitschr. f. Phys. **46**, 788, 1928.

1) B. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **16**, 170, 1923.
2) Dieselben, Zeitschr. f. Phys. **17**, 331, 1923.

dem will ich noch bemerken, daß diese Messungen an sehr schwach verfärbten Kristallen ausgeführt wurden. Unter der vereinfachenden Annahme, daß der Proportionalitätsfaktor zwischen Wegstreckenkomponente und Feldstärke für alle Elektronen nahe der gleiche ist, läßt sich als Form der Stromspannungskurve eine Parabel berechnen.

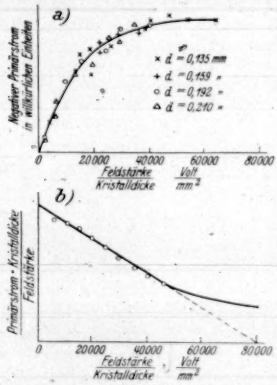


Fig. 2. Stromspannungscharakteristik an dünnen verfärbten *NaCl*-Kristallen.

Durch Division der Stromwerte durch die zugehörige Spannung ergibt sich dann eine Gerade als Funktion der Spannung. Bei dem Abszissenwert, wo ihre Ordinate die halbe Höhe des Achsenabschnitts besitzt, liegt der Scheitel der Parabel, d. h. die Sättigungsspannung. In Fig. 2b ist die zu 2a gehörige Gerade gezeichnet. Wir wollen uns diese Konstruktion merken, da sie im folgenden wiederkehrt.

Bei der Fortsetzung dieser Untersuchungen erlebte ich nun eine Überraschung. Es zeigte sich an einem weit über 1 mm dicken Kristallstück schon bei unerwartet niedrigen Spannungen deutlich der parabelförmige Verlauf der Stromspannungskurve. Er ist in Fig. 3a wiedergegeben; die Sättigungsspannung liegt schon bei 7500 Volt, während sie erst bei etwa 100 000 Volt zu erwarten war. Bei der nicht sehr großen Meßgenauigkeit kann ich natürlich für genauen Parabelverlauf keine Gewähr übernehmen und will daher etwas vorsichtiger formulieren: Die Stromspannungskurve läßt sich durch eine Potenzreihe mit fehlendem konstanten Glied beschreiben, in der das quadratische Glied negativ ist und die höheren Glieder nicht erheblich ins Gewicht fallen. Wichtig ist der experimentell gefundene parabelähnliche Verlauf und die darauf aufbauende Konstruktion einer Geraden für die Auswertung des experimentellen Materials auch in den Fällen, wo aus technischen Gründen die Sättigungsspannung nicht erreicht werden konnte. Eine weitere Einschränkung soll darin bestehen, daß wir das, was oberhalb der Sättigungsspannung geschieht im wesentlichen außer acht lassen wollen.

Erfreulicherweise stand mir nun ein zu Absorptionsmessungen genügend dicker Kristall mit Sättigung zur Verfügung. Analog zu den Untersuchungen von Gudden und Pohl war daher jetzt eine Messung der Quantenausbeute möglich. Es ergab sich hierfür nicht, wie man wohl erwarten sollte, $^1/_2$, sondern nur etwa $^1/_{30}$. Auch für diese Tatsache haben wir schon ein Analogon in der Dissertation von W. Heintze[1]). Diese enthält Messungen an Cerussit und Senarmontit. Trotz Vorhandensein von Sättigung erhält Heintze der Größenordnung nach nur etwa $^1/_{100}$ der vollen Quantenausbeute. Ich will auf einige Ergebnisse dieser Arbeit noch im Schluß zurückkommen.

Zur Erklärung dieser eigentümlichen Tatsachen bleiben uns jetzt zwei Möglichkeiten. Entweder das Quantenäquivalent gilt nicht in den vorliegenden Fällen, die Deutung der Sättigung

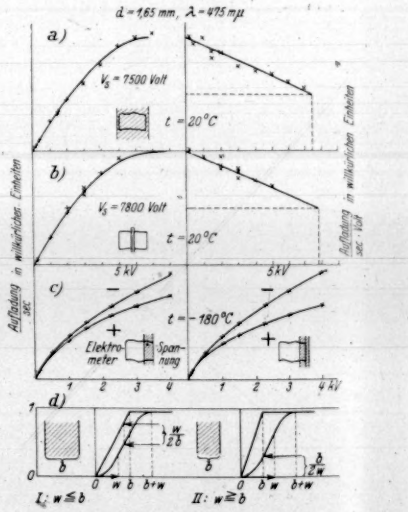


Fig. 3. Erläuterung zur „Lichtsonden"messung.

bleibt bestehen. Oder die Deutung der Sättigung muß bei eventueller Gültigkeit des Quantenäquivalents eine andere als bisher sein. Wir besitzen

1) W. Heintze, Zeitschr. f. Phys. **15**, 339. 1923.

ein Mittel zu entscheiden in „Lichtsonden"-messungen, wie sie Gudden und Pohl[1]) in einfacher Form bei ihren älteren Untersuchungen schon als Teilbelichtungen des Meßkristalles durchgeführt haben.

In Fig. 3b haben wir ein einfaches Beispiel einer solchen Teilbelichtung. Die Schraffierung stellt die Größe und Lage des Lichtfleckes auf dem Meßkristall dar. Die Bedingungen sind sonst die gleichen wie bei 3a. Wäre in diesem Falle die obige Deutung der Sättigung richtig, so sollte die Sättigungsspannung nunmehr nur noch etwa 4000 Volt betragen. Der Stromspannungsverlauf ist aber bei 3a und b völlig der gleiche, gleichzeitig ein Beispiel für die Reproduzierbarkeit der Messungen. Versuchen wir jetzt, die Gültigkeit des Quantenäquivalentes anzunehmen, so müssen wir erwarten, daß die Sättigungswegstrecken der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen in unserem Falle nur etwa $^1/_{20}$ mm betragen. Man muß dann wenigstens bei Belichtung in unmittelbarer Nähe der Elektroden den wegstreckenbegrenzenden Einfluß der Elektroden bemerken. Wie Fig. 3c zeigt, ist das in der Tat der Fall. Die Verkleinerung der Aufladung findet dann statt, wenn die Elektronen auf die in der Figur rechts liegende Spannungselektrode zulaufen, d. h., wenn diese positiv ist. Insonderheit ist also auch nicht möglich, die lichtelektrische Leitung in diesem Falle als sukzessives Nachfallen benachbarter Elektronen aufzufassen, was mit einer Verlagerung der durch Belichtung erzeugten positiven Restladung entgegengesetzt zu einer Elektronenbewegung gleichbedeutend wäre.

Um etwas mehr zu erfahren, muß man die Methode verfeinern. Man kann zu diesem Zweck mit einem Lichtbündel operieren, das an keiner Stelle des Kristalles breiter als 0,15 mm ist. Diese schmale „Lichtsonde" kann man über den ganzen Kristall verschieben und bei gleicher Spannung und Lichtenergie in jeder Stellung den zugehörigen Elektrometerausschlag beobachten. Es wird die Bemerkung von Interesse sein, daß es aus theoretischen Gründen eine untere Grenze für die Lichtsondenbreite gibt, die für einen Kristall von etwa 1 cm Tiefe bei 0,1 mm liegt.

Fig. 3d gibt uns den Kurvenverlauf, den wir erwarten dürfen, wenn wir Gleichheit der Wegstreckenkonstante für alle ausgelösten Elektronen annehmen. Es sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die Wegstrecke größer oder kleiner als die Lichtsondenbreite ist. Die Lichtsondenbreite ist in der Figur durch die schraffierte Fläche, die Wegstrecke durch einen Pfeil in der Abszissenachse angegeben. Bei Verschiebung der Lichtsonde über den senkrechten Strich hinaus, der die eine Begrenzungsebene des Meßkristalles andeuten soll, wächst die Aufladung als Funktion der Verschiebung an. Falls die Elektronen in das Kristallinnere laufen, geschieht dies einfach linear. Wenn die Elektronen zur Elektrode hinlaufen, setzt sich der Anstieg aus 2 Parabelstücken und einem mittleren geradlinigen Stück zusammen. Der volle Ausschlag ist im ersten Fall bei einer Verschiebung = der Sondenbreite erreicht, im zweiten Fall bei einer Verschiebung = der Sondenbreite + Wegstrecke.

Bevor ich Ihnen in nächster Figur (4) die wirklichen Sondenmessungen zeige, muß ich allerdings noch erwähnen, daß wir nicht allzu hohe Anforderungen hieran stellen dürfen, denn 1. braucht die angenommene Gleichheit der Wegstreckenkonstante nicht zu stimmen, ferner dürfte eine stärkere Gitterstörung am Rande des Kristalls die Ergebnisse beeinflussen und schließlich bestehen technische Schwierigkeiten, die die Herstellung der schmalen Lichtsonde und einer einwandfreien scharfkantig-rechtwinkligen Politur am Rande des Kristalls betreffen. Trotzdem zeigt uns Fig. 4 deutlich, daß der erwartete Effekt, und zwar in der bei Gültigkeit des Quantenäquivalents zu erwartenden Größenordnung vorhanden ist. Eine Vergrößerung der Wegstrecken mit steigender Spannung ist nicht einwandfrei ersichtlich, aber wahrscheinlich. Sicher ist dagegen eine Vergrößerung der Wegstrecken mit sinkender Temperatur. Die angenommene Gleichheit der Wegstreckenkonstante kann auch nicht stimmen. Der wegstreckenbegrenzende Einfluß der Elektroden macht sich ziemlich weit in den Kristall hinein bemerkbar, woraus sich auf eine Gruppe von Elektronen mit größerer Wegstrecke schließen läßt. Außerdem zeigen uns die Figuren, daß eine Einstrahlung von polarisiertem Licht mit der Orientierung senkrecht und parallel zu den Feldlinien (entsprechend den Pfeilen in der Figur) keinen Einfluß ergibt. Es lassen sich gegen diese Messungen insofern Einwendungen erheben, als man geneigt sein kann, sie auf innere Gegenfelder zurückzuführen. Daß diese einen außerordentlichen Einfluß ausüben können, zeigt das letzte Diagramm aus Fig. 4, daß an einem längere Zeit unter Spannung nur in der Mitte belichtetem Kristall aufgenommen wurde. Da Sondenmessungen in dem vorliegenden Fall wohl kaum anwendbar sind, gibt es leider keine Methode, diesen Einwand experimentell zu widerlegen, doch scheinen mir zwei Tatsachen die Zuverlässigkeit der gegebenen Deutung zu unterstützen, 1. die außerordentlich

1) R. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. 7, 65, 1921.

gute Reproduzierbarkeit bei vorheriger reichlicher Rotausleuchtung des geerdeten Kristalles. Es ergeben sich bei Messungen hin und zurück durchaus die gleichen Werte, also keineswegs nennenswerte Aufspeicherungen von Ladungen. (Der in verschiedenen Ionenleitern von A. Joffé

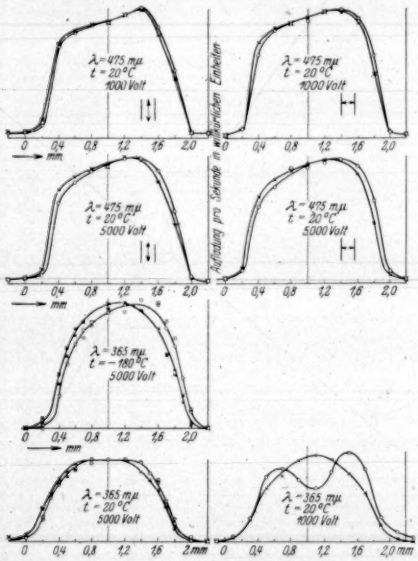


Fig. 4. „Lichtsonden"messungen.
× Elektronenbewegung →
○ Elektronenbewegung ←

u. a.[1]) beobachtete Polarisationsschichteffekt zeigt im Gegensatz zu den Lichtsondenmessungen in Prozenten eine Abnahme nach höheren Spannungen.) 2. spricht für die Deutung, daß, wenn nicht das Quantenäquivalent stark überschritten wird, d. h. ein Lichtquant viele Elektronen liefert, gerade der gemessene Effekt vorhanden sein muß.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß der Sättigungscharakter in der Stromspannungscharakteristik auch vorhanden sein kann, wenn die Elektronen nicht durch den ganzen Kristall laufen und daß die Gültigkeit des Quantenäquivalents durch Lichtsondenmessungen sehr wahrscheinlich gemacht ist.

Meine weiteren Ergebnisse lassen sich in einfacher Form vorläufig folgendermaßen darstellen:

1) Vgl. A. D. Goldhammer, Zeitschr. f. Phys. **57**, 173, 1929; B. Hochberg und V. Joffé, Zeitschr. f. Phys. **66**, 172, 1930.

Es ist:

$$w = \frac{k \cdot \nu \cdot \mathfrak{E}}{(\mu + \mu_0)(T - T_0)}.$$

Hierbei bedeuten k, μ_0 und T_0 Konstante, $\mathfrak{E}$ Feldstärke, ν Frequenz des eingestrahlten Lichts, μ Absorptionskonstante (Verfärbungsgrad), T abs. Temperatur (evtl. fällt die Proportionalität zu ν noch fort).

Zu dieser Gleichung kommt die Einschränkung, daß die Wegstrecken w nur bis zu einem Maximalwert w_{max} wachsen können, von da an konstant bleiben. Die Werte von w_{max} weisen dabei eine Verteilung auf. Alle Maximalwege von o bis zu einem Höchstwert kommen gleich häufig vor, evtl. mit geringer Wahrscheinlichkeit auch darüber hinaus noch Werte. Dieser Maximalwert muß dabei allerdings noch als wellenlängenabhängig, in Einzelfällen temperaturabhängig und evtl. auch von der Absorption abhängig angenommen werden. In dieser Darstellung ist der parabelförmige Stromspannungskurvenverlauf nicht einer einzelnen Wegstrecke zugeordnet. Roh würde dies einer Unterteilung

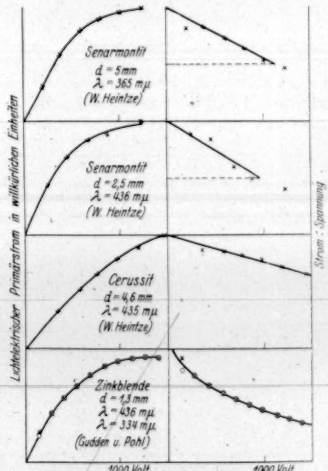


Fig. 5. Stromspannungscharakteristik an anderen Stoffen.

des Kristalls in gleich dicke Schichten entsprechen, deren Dicke gleich dem Maximalwert der Wegstrecke ist. Wegen der Wellenlängen- und Temperaturabhängigkeit gibt diese Vorstellung die Verhältnisse aber auch nicht richtig wieder. Merkwürdig ist, daß eine Wellenlängenabhängigkeit gewahrt bleibt, trotzdem das Elektron auf seinem Wege etwa 200 Volt durchfällt.

Die gegebene Art der Darstellung würde auch dann noch zutreffen, wenn man unter w einen Elementarweg zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen versteht. Es müßte dann gerade der im Feld erhaltene Energiezuwachs vernichtet werden, die vom Licht erhaltene Energie aber erhalten bleiben. Das Elektron könnte unter gelegentlicher Abgabe dieser Energie, nicht notwendig in Form von Licht, an gewissen Gitterstellen zur Ruhe kommen.

In Fig. 5 möchte ich nun auf ältere Messungen zurückgreifen. 1. Auf die Messungen von Heintze, die mit einer Parabelform ganz gut verträglich zu sein scheinen, Temperatur und Wellenabhängigkeit ist hier nicht bekannt. 2. Auf eine Messung von Gudden und Pohl[1]), die keine ausgeprägte Parabelform und vor allem auch keine Wellenlängenabhängigkeit zeigt. Ich glaube, daß aber auch diese keinen Widerspruch zu der vorliegenden Untersuchung bildet, da die untersuchte Zinkblende bei tiefer Temperatur starke Trägheit des lichtelektrischen Stromes zeigt, die ebenso wie die von H. Lenz[2]) gemessene Temperaturabhängigkeit auf Überlagerung eines Sekundäreffekts hinweist. Dieser Effekt besteht in einer thermischen Mehrfachauslösung der Leitungselektronen, der bei Zimmertemperatur schon innerhalb der sehr kurzen Zeit von einer 10000stel Sekunde verlaufen kann und mit sinkender Temperatur zu Trägheit und Verkleinerung des gemessenen Stromes führt. Es ist klar, daß dieser jede Wellenlängenabhängigkeit verwischen muß.

Zu einer Deutung der Sättigungsfeldstärke scheint mir das vorliegende Material noch nicht ganz auszureichen. Selbstverständlich muß man bei genügend großen Elektronenwegen, die Sättigung in der von Gudden und Pohl angegebenen Form erwarten. Bei meinen früheren Messungen, die ich in einem Bilde zeigte, scheint es sich um diese Form der Sättigung zu handeln, zumal sie mit den an dickeren Kristallen aus der Gültigkeit des Quantenäquivalents errechneten Wegen sehr gut verträglich sind. Trotzdem möchte ich hier nachträglich etwas vorsichtiger sein, da die Elektronenwege doch wohl weitgehend von der Gitterbeschaffenheit abhängen und sich bei der Herstellung der dünnen Kristalle eine Gitterdeformation nicht vermeiden ließ.

Die Abhängigkeit der jetzt gefundenen Sättigungsfeldstärke von der Verfärbung und eine eigenartige Kurvenverzerrung, die bei schwacher Verfärbung und tiefer Temperatur auftritt, scheinen daraufhin zu deuten, daß die Sättigungsfeldstärke nicht mit der Ablösung der Elektronen, d. h. der Beschaffenheit des lichtabsorbierenden Zentrums selbst, sondern auch mit der seiner Umgebung, d. h. also mit der Weiterleitung der Elektronen zusammenhängt. In der Tat nehmen ja auch alle Theorien ein Anwachsen der Wegstreckenkomponente mit der Feldstärke an.

1) R. Gudden und R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **17**, 331, 1923.
2) H. Lenz, Ann. d. Phys. (4), **82**, 775, 1927.

F. v. Kőrösy und P. Selényi (Budapest-Ujpest), Über ein physikalisches Modell der Sperrschicht-Photozellen[1]).

Im Anschluß an die Arbeiten von Lange[2]), Schottky[3]) und v. Auwers und Kerschbaum[4]) stellen wir uns den elektrischen Vorgang in den Sperrschichtphotozellen folgenderweise vor.

Im Halbleiter, nahe zur Sperrschicht, wird eine der Lichtintensität proportionale Anzahl primärer Photoelektronen ausgelöst. Falls an der Sperrschicht keine Spannung besteht, fliegen diese Elektronen durch die Sperrschicht in das Metall hinüber. Diesen Strom, den wir viel eher mit einem Elektronenstrahl als mit einem Leitungsstrom vergleichen können, bezeichnen wir mit I_0. Von Metall fließen nun die Elektronen zum Teil durch einen äußeren Widerstand (w) und dem Bahnwiderstand des Halbleiters (r) zum Teil in der Flußrichtung durch die Sperrschicht an ihren Entstehungsort zurück. Die zwei letztgenannten Anteile sind gewöhnliche Leitungsströme, welche sich in ungekehrten Verhältnis der beiden Widerstände auf dieselben verteilen und an ihnen ein Spannungsgefälle (V) hervorrufen. Die maximale Spannung, welche durch Licht der Frequenz ν zwischen den beiden Medien entstehen kann, ist

$$V_0 = \frac{h\nu - P}{e}, \qquad (1)$$

wenn wir die Übertrittsarbeit mit P bezeichnen. Wir führen nun — abweichend von den eingangs erwähnten Autoren — den Begriff der Bremsspannung ein. Wir behaupten, daß der primäre Photostrom ähnlich, wie bei einer Vakuumphotozelle, durch die Bremswirkung der an der Sperrschicht liegenden Spannung (V) vermindert wird, derart, daß er für $V = V_0$ verschwindet. Aus der Bremsspannung-Stromstärke-Charakteristik einer Vakuumphotozelle entnehmen wir, daß die Stromabnahme in erster Annäherung proportional der Bremsspannung angenommen werden kann. Der nicht abgebremste Photostrom

1) Ausführliche Mitteilung erscheint demnächst in den Ann. d. Phys.
2) B. Lange, Physik. Zeitschr. **31**, 139, 1930; Physik. Zeitschr. **31**, 964, 1930.
3) W. Schottky, Physik. Zeitschr. **31**, 913, 1930.
4) O. v. Auwers und H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. **7** (5), 129, 1930.

ist also

$$I = I_0 - I_0 \frac{V}{V_0}. \qquad (2)$$

Er teilt sich nach den oben gesagten in den äußeren Strom:

$$i = \frac{V}{r + w} \qquad (3)$$

und in den durch die Sperrschicht zurückfließenden Rückstrom, dessen Größe von V nicht linear, sondern in Form einer empirisch zu bestimmenden Charakteristik abhängt. Die Charakteristik der Sperrschicht können wir aus Messungen an der unbelichteten Zelle entnehmen, wir bezeichnen sie mit $I'(V)$ und begnügen uns damit, daß sie uns in Form einer Kurve zur Verfügung steht. Die Summe des äußeren und des Rückstromes ist dem Photostrom gleich; es besteht demnach folgende Gleichung:

$$I_0 - I_0 \frac{V}{V_0} = \frac{V}{r + w} + I'(V). \qquad (4)$$

Aus der Zellencharakteristik läßt sich nach Abzug des gesondert gemessenen Bahnwiderstandes r die Sperrschichtcharakteristik $I'(V)$ hinreichend genau bestimmen. Mit Hilfe dieser Daten können wir Gl. (4) graphisch nach V auflösen, und aus letzteren nach Gl. (3) den äußeren Strom, schließlich daraus die Spannung am äußeren Widerstande und die nach außen abgegebene Leistung als Funktion der Lichtintensität, der Farbe des Lichtes (V_0), des äußeren Widerstandes (w) und der erwähnten Zellenkonstanten berechnen. Da in den Gleichungen (2) und (4) die Lichtstärke explizit nicht vorkommt, haben wir auch in der graphischen Darstellung

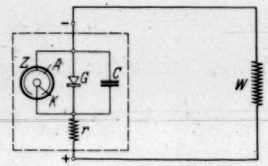


Fig. 1. Modell einer Sperrschicht-Photozelle. Z = Vakuum-Photozelle, K = lichtempfindliche Kathode, A = Anode, G = Gleichrichter, C = Kapazität, r = Bahnwiderstand. Die im gestrichelten Quadrat liegenden Teile stellen die Ersatzschaltung der Sperrschicht-Photozelle dar. w = Widerstand im äußeren Stromkreis.

an ihrer Stelle den derselben proportionalen Primärstrom I_0 als Abszisse benützt. Ihre experimentelle Bestimmung geschah folgenderweise: Bei kleinen Beleuchtungen fließt fast der ganze Primärstrom in dem äußeren Stromkreise als Kurzschlußstrom (i_0) zurück, so daß wir dann $i_0 = I_0$ setzen können. Da I_0 voraussetzungsmäßig der Beleuchtung proportional zunimmt, können wir ihn für jede weitere, bekannte Beleuchtung errechnen.

In Fig. 1 sehen wir das Ersatzschaltschema, welches nach unseren Ausführungen einer Sperrschicht-Photozelle entspricht. Entsprechend diesem Schema haben wir aus einer Vakuum-Photozelle, Selen-Gleichrichter und aus einem

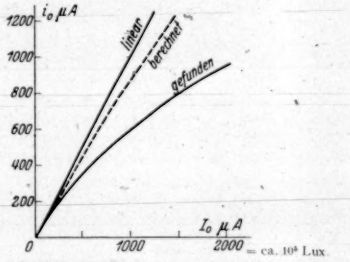


Fig. 2. Zusammenhang zwischen Lichtstärke (als Primärstrom I_0 gemessen) und Kurzschlußstrom (i_0) einer Selen-Sperrschicht-Photozelle.

10000 Ω Widerstand ein Modell zusammengebaut, welches alle charakteristischen Eigenschaften einer Sperrschicht-Photozelle aufwies (s. Fig. 3 und 6). Bei veränderlichen Vorgängen müssen wir schließlich die Kapazität C hinzufügen.

Die Resultate der Berechnungen und der Modellversuche verglichen wir mit den Versuchsergebnissen an Selen-Sperrschicht-Photozellen

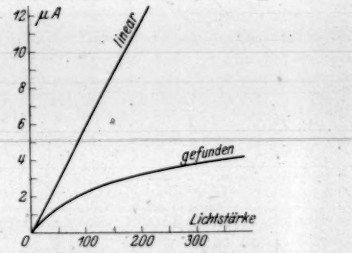


Fig. 3. Zusammenhang zwischen Lichtstärke und Kurzschlußstrom des Modelles.

(Tungsram Lichtelemente, Typ. S. 1). In folgenden wesentlichen Punkten zeigte es sich, daß die Versuchsergebnisse mit den Berechnungen qualitativ durchwegs übereinstimmen.

Der Kurzschlußstrom ist entgegen der bisher bekannten Messungen, der Lichtintensität nur bis zu etwa 2000 Lux (für $\lambda < 600\ \mu\mu$) pro-

portional[1]). Bei höheren Lichtstärken[2]) bewirkt der unvermeidliche Spannungsabfall am Bahnwiderstand, daß ein Teil des Primärstromes abgebremst wird. Dieser Teil ist um so beträchtlicher, je näher die Wellenlänge des Lichtes zur

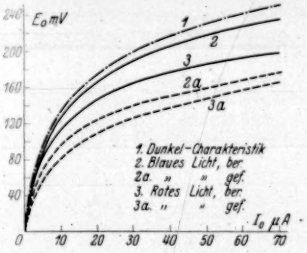


Fig. 4. Dunkel-Charakteristik und Zusammenhang zwischen Lichtstärke (als Primärstrom I_0 gemessen) und Leerlaufspannung (E_0) für Licht verschiedener Wellenlängen. Messungen an einer Selen-Sperrschicht-Photozelle.

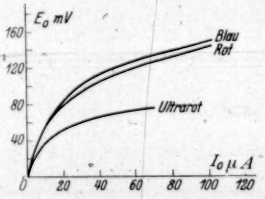


Fig. 5. Zusammenhang zwischen Lichtstärke (als Primärstrom I_0 gemessen) und Leerlaufspannung (E_0) für Licht verschiedener Wellenlängen. Messungen an einer Selen-Sperrschicht-Photozelle.

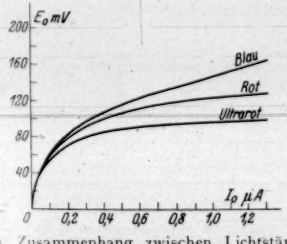


Fig. 6. Zusammenhang zwischen Lichtstärke (als Primärstrom I_0 gemessen) und Leerlaufspannung (E_0) für Licht verschiedener Wellenlängen. Messungen am Modell.

1) Wie wir aus dem Programm der Physiker-Tagung in Bad Elster ersehen, hat Herr E. Perucca an Cu_2O-Zellen ebenfalls eine Sättigung des Kurzschlußstromes beobachtet.

2) Als Lichtquelle wurde eine 120 V 550 W gasgefüllte Projektionslampe benutzt, die höchste Beleuchtungsstärke betrug etwa 10^5 Lux.

ultraroten Grenzwellenlänge der Zelle (850 μμ)[1]) liegt. Aus diesem Grunde biegen die Kurzschlußstrom-Lichtintensität-Kurven in Fig. 2, 3 von der Linearität ab, um sich asymptotisch einem Grenzwert zu nähern. Dieser Grenzwert sollte theoretisch $\frac{V_0}{r}$ sein. Liegt aber der Knickpunkt der Gleichrichter-Charakteristik — wo der Sperrschichtwiderstand praktisch Null wird — bei einer Spannung $v_0 < V_0$, so wird der Grenzwert praktisch gleich $\frac{v_0}{r}$ sein.

Die Kurve der Leerlaufspannung steigt anfangs linear mit der Beleuchtung an, biegt aber bald ein und nähert sich dem Grenzwerte V_0. Wie aus Fig. 4, 5, 6 ersichtlich, liegen die I_0—E_0-Kurven dementsprechend um so tiefer, je länger die Wellenlänge des Lichtes. Wie die Berechnung zeigt, ist dies auch dann zu erwarten, wenn die Spannung durch v_0 ($v_0 < V_0$) begrenzt wird. Nur für unendlich kurzwelliges (z. B. Röntgen-) Licht würden die I_0—E_0-Kurven tatsächlich mit der Charakteristik (Fig. 4 strichpunktiert) zusammenfallen, nicht aber wie v. Auwers und Kerschbaum annehmen, für

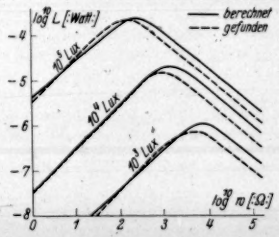


Fig. 7. Zusammenhang zwischen äußeren Widerstand (w) und nach außen abgegebener Leistung (L) für verschiedene Lichtstärken, logarithmisch dargestellt. Messungen an einer Selen-Sperrschicht-Photozelle.

jede beliebige Wellenlänge. Die Wellenlänge des von uns benutzten Lichtes war ungefähr: Blau = 470, Rot = 680 und Ultrarot = 790 μμ.

Die äußere Leistung ist bei gegebener Beleuchtung vom äußeren Widerstand abhängig, bei einem bestimmten w-Wert ist sie maximal. Da wir aber nicht einfach von einem „inneren Widerstand", sondern von einem „Ersatzschaltbild" der Zelle sprechen müssen, können wir diesen optimalen Widerstand auch nicht gleich dem, von der Beleuchtung abhängigen inneren Widerstand der Zelle wählen. Die Berechnung nach Gleichung (4) ergibt, daß der optimale Widerstand bei starker Beleuchtung kleiner ist, als bei

1) B. Lange, Naturw. **19**, 529, 1931.

schwacher, so daß wir sowohl die Zellenkonstanten als auch die Lichtstärke und ungefähr auch die Wellenlänge kennen müssen, um diesen optimalen w-Wert anzugeben. Fig. 7 enthält die Resultate der Berechnung und der Versuche für 10^5, 10^4, 10^3 Lux in logarithmischer Darstellung. Mittlere Wellenlänge = ca. 600 $\mu\mu$. Die optimalen Widerstände für das benutzte S. 1. Lichtelement sind: 160, 800 bzw. 5000 Ω.

Daß wir nicht quantitative Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Kurven finden, erklärt sich dadurch, daß wir in der Berechnung einen wesentlichen Umstand unberücksichtigt lassen mußten. Der Sperrschichtwiderstand wird nämlich durch die Beleuchtung der Zelle herabgesetzt. Diese Tatsache können wir leicht beobachten, wir können aber die Widerstandsabnahme der Sperrschicht nicht messen, weil ihr stets die Photo-EMK der Zelle überlagert ist. Aus diesem Grunde müssen wir uns damit begnügen, daß es qualitativ verständlich ist, weshalb der äußere Strom, Spannung und Leistung unter der berechneten liegen: der Rückstrom ist nämlich stets größer, der äußere Strom also kleiner, als wir auf Grund der Dunkelcharakteristik berechnet haben. Jedenfalls glauben wir durch unsere Ergebnisse, insbesondere durch die mit Licht verschiedener Wellenlängen aufgenommenen E_0—I_0-Kurven bewiesen zu haben, daß der primäre Elektronendurchgang in einer Sperrschichtphotozelle durch die gleichen Gesetze wie in einer Vakuum-Photozelle beherrscht wird.

B. Lange (Berlin-Dahlem), Über die Temperaturabhängigkeit des Sperrschicht-Photoeffektes.

Die ersten Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit des Sperrschicht-Photoeffektes an Cu_2O-Hinterwandzellen wurden kürzlich von H. Teichmann (1) mitgeteilt. Wie hieraus hervorgeht (Fig. 1), besitzt der Photostrom einen sehr großen negativen Temperaturkoeffizienten. Da die Änderung des Photostromes im Bereich der Zimmertemperatur mehr als 1 Proz. pro Grad beträgt und die Änderung der Photospannung noch größer ist, scheinen genauere photometrische Messungen mit diesen Zellen kaum möglich. Aus diesen Gründen war eine nochmalige möglichst sorgfältige Untersuchung der Temperaturabhängigkeit verschiedener Sperrschicht-Photozellen erwünscht, um so mehr als gerade bei tiefen Temperaturen die physikalischen Vorgänge leichter übersehbar werden.

Eine Apparatur, die Untersuchungen im Gebiet von der Temperatur der flüssigen Luft bis zu Temperaturen von 100° C erlaubt, ist in Fig. 2 wiedergegeben. Als Thermostat diente ein doppelwandiges zylinderförmiges Kupfergefäß A, das eine elektrische Heizwicklung H trägt und nach außen gut wärmeisoliert ist. Für die Messungen bei tiefen Temperaturen wurde der Kupfermantel mit flüssiger Luft gekühlt, während er für höhere Temperaturen mit Wasser gefüllt und elektrisch

Fig. 1. Temperaturabhängigkeit einer Cu_2O H-Zelle (nach Teichmann).

beheizt wurde. Die eine Seite des Kupferrohres wurde zur Wärmeisolation mit Watte und Kork verschlossen. Die andere Seite war mit einem aufgekitteten Fenster F versehen, das sich an einem Glasrohr befand. Wegen des großen Wärmegefälles in diesem Glasrohr vereiste das Fenster selbst bei tiefen Temperaturen nicht. Um

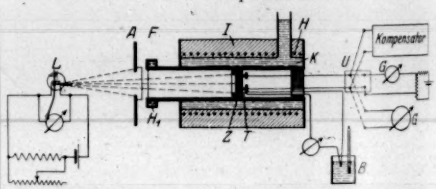


Fig. 2. Apparatur für die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtphotoeffektes im Gebiete von + 100 bis — 185°.

jedoch selbst ein geringes Beschlagen völlig zu verhindern, wurde das Fenster durch eine besondere Heizwicklung H_1 leicht erwärmt. Unmittelbar vor dem Fenster des Rohres befand sich ein Verschluß A, der für die Dunkelmessungen und für die Kontrolle der Nullpunkteinstellung des Galvanometers betätigt wurde. In der Mitte des Kupferrohres befand sich die Photozelle Z in

einer Fassung mit Federring, der einen guten Kontakt selbst bei starken Temperaturänderungen gewährte. Außerdem befand sich im Kupferrohr ein Gefäß mit P_2O_5 zur Beseitigung störender Feuchtigkeitsreste. Die Anschlußklemmen der Zelle waren mit einem Umschalter U verbunden, so daß schnell hintereinander Leerlaufspannung, Kurzschlußstrom und Widerstand gemessen werden konnten. Der Kurzschlußstrom wurde mit einem niederohmigen Spiegelgalvanometer G und die Photospannung mit einem Wolfschen Kompensator gemessen. Davon unabhängig wurde der Widerstand der Zelle aus Strommessungen bei kleinen Spannungen bestimmt. Zur Beleuchtung der Zelle diente eine kleine Glühlampe L, deren Spannung unter Anwendung einer besonderen Akkumulatorenbatterie sorgfältig konstant gehalten wurde. Die Temperatur der Zelle wurde mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement T bestimmt, dessen eine Lötstelle sich unmittelbar auf der Rückseite der Zelle befand, während die zweite Lötstelle in einem Bade B konstanter Temperatur war.

Die Messungen an einer Kupferoxydul-Hinterwandzelle, die als vordere Elektrode nur einen kathodisch aufgestäubten Goldring besaß, sind in Fig. 3 wiedergegeben. Diese Messung

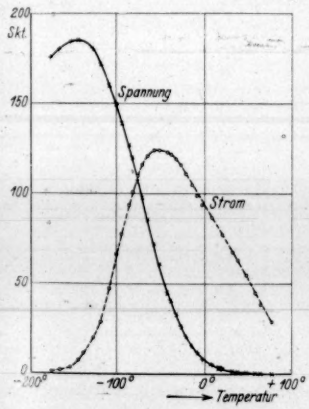


Fig. 3. Temperaturabhängigkeit der Cu_2O H-Zelle. Spannung: 1 Skt. = 2 m V
Strom: 1 Skt. = $3 \cdot 10^{-8}$ A.

stimmt dem Typus nach mit der von Teichmann angegebenen Kurve (Fig. 1) gut überein, nur daß das Maximum des Photostromes bereits bei einer Temperatur von -75^0 liegt und daß das weitere Abklingen des Photostromes nicht so rasch erfolgt. Außerdem wurde bei tiefen Temperaturen keine Umkehr in der Richtung des Photostromes beobachtet und ebenso kein völliges Verschwinden des Photostromes bei Temperaturen der flüssigen Luft. Diese Unterschiede dürften vor allem darauf zurückzuführen sein, daß die von Teichmann benutzten Cu_2O-Zellen auf ihrer ganzen vorderen Seite eine lichtdurchlässige Kupferelektrode besaßen, so daß sich ein Vorderwandeffekt überlagerte, der den raschen Abfall bei -110^0 ebenso wie die Umkehr des Photostromes erklärt.

Da die Änderung des Photostromes in dem Bereich von -20^0 bis $+80^0$ annähernd linear verläuft, mit einer Änderung des Photostromes von 0,86 Proz. pro Grad, läßt sich der Photostrom für diesen Bereich durch die übliche Gleichung:

$$J = J_0 (1 + \alpha t)$$

wiedergeben, mit einem Temperaturkoeffizienten von $-0{,}0086$. Bei anderen Zellen wurden jedoch merklich verschiedene Werte gefunden, der bei einer Kupferoxydulzelle sogar bis auf $-0{,}0116$ stieg. Der Durchschnittswert für α dürfte etwa 0,01 sein.

Der Anstieg der Photospannung E erfolgt exponentiell mit der absoluten Temperatur T für den Bereich bis $T = 150^0$ und läßt sich annähernd durch die folgende Beziehung: $E = E_0 e^{-\beta T}$ wiedergeben.

Sehr groß ist die Änderung des Dunkelwiderstandes der Zelle mit der Temperatur. Wegen der geringen Leitfähigkeit des Cu_2O können wir in Übereinstimmung mit den Ergebnissen W. Vogts (2) annehmen, daß die Konzentration der freien Elektronen n und damit die Leitfähigkeit σ proportional der Anzahl der Atome n_0 ist, die eine zur Ablösung nötige Energie haben, so daß wir mit den Formeln der klassischen Elektronen- und den Formeln nach Van 't Hoff und Königsberger Theorie rechnen dürfen. Danach wird:

$$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}; \quad \sigma = n_0 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$$

(n = Elektronenkonzentration, n_0 = Anzahl der abgabefähigen Atome in der Volumeneinheit, ε = Elektronenablösearbeit, k = Boltzmannsche Konstante, T = absolute Temperatur), oder logarithmiert und statt der Leitfähigkeit den Widerstand R eingeführt:

$$\ln \sigma = \ln n_0 - \frac{\varepsilon}{kT}; \quad \ln R = \frac{\varepsilon}{kT} - \ln n_0$$

$$\log R = 2{,}303 \frac{\varepsilon}{k} \frac{1}{T} + C.$$

Trägt man danach $\log R$ als Ordinate und $\frac{1}{T}$ als Abszisse auf, so müßte man eine Gerade erhalten, aus deren Steigungsmaß sich die Ablösearbeit ε berechnen läßt. Wie aus Fig. 4 hervorgeht,

bestätigen die Messungen diese Annahme vollkommen. Besonders bemerkenswert ist hierbei der sehr deutlich ausgeprägte Knickpunkt der Widerstandsgeraden bei einer Temperatur von

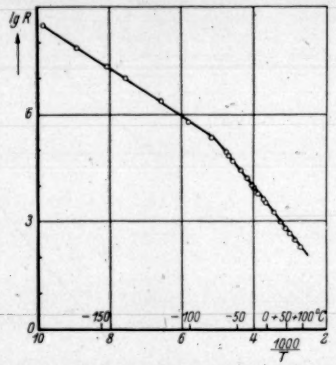


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit des Widerstandes einer Cu_2O *H*-Zelle.

$-73^0 \pm 5^0$. Je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit kann sich dieser Punkt um einige Grade verlagern, wurde aber stets gefunden und ließ sich beliebig oft reproduzieren, so daß wir bei dieser Temperatur einen Umwandlungspunkt des

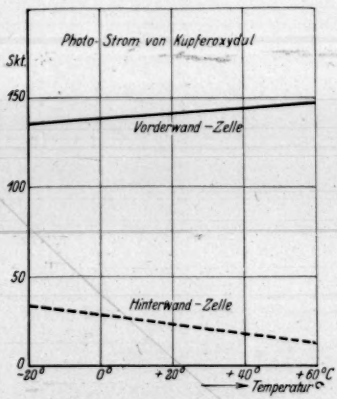


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit des Photostromes von Cu_2O *V*- und *H*-Zellen.

Cu_2O annehmen dürfen. W. Vogt (2) fand bei seinen Messungen über den Widerstand und die Hall-Konstante bei einigen reinen Cu_2O-Präparaten eine Unstetigkeit bei 25^0, so daß er hier eine Umwandlung vermutet, die sich allerdings nicht bei allen Präparaten zeigt. O. v. Auwers(3) glaubt nach einer kürzlich erschienenen Mitteilung bei $+ 56^0$ einen Umwandlungspunkt des Cu_2O annehmen zu können, der sich besonders in einer Zunahme des Lichtabsorptionsvermögens bemerkbar macht. Beide Angaben konnten nicht bestätigt werden. Der spektrale Verlauf der Empfindlichkeit, die Gesamtempfindlichkeit, die ultrarote Grenzwellenlänge und der Widerstand der Cu_2O-Hinterwandzellen zeigen in dem Bereich von $0—75^0$ keinerlei unstetige Änderungen. Ebenso tritt im Verlauf des Photostromes in diesem Temperaturbereich, so wie aus Fig. 5 hervorgeht, für Vorderwand- und Hinterwandzellen kein Knickpunkt auf. Selbst nachdem die Zellen einige Stunden auf $+ 75^0$ erhitzt wurden, hatten sich der Photostrom und der Widerstand nicht merklich geändert. Erst innerhalb einer 40 stündigen Temperung bei 75^0 trat allmählich eine Änderung des Widerstandes und des Photostromes ein, die aber durch eine teilweise Umwandlung des Cu_2O in CuO erklärt werden kann, da diese Änderung selbst bei tiefen Temperaturen nicht rückgängig war. Zu einem ähnlichen Ergebnis ist B. Gudden (4) durch Spektralaufnahmen an reinen Cu_2O-Präparaten bei verschiedenen Temperaturen gekommen.

Wie bereits vorher erwähnt wurde, läßt sich aus dem Steigungsmaß der Widerstandsgeraden (Fig. 4) die Elektronenablösearbeit in *Erg* berechnen. In Tabelle I sind diese Ergebnisse für drei verschiedene Cu_2O-Hinterwandzellen unter gleichzeitiger Angabe der Voltelektronen zusammengestellt. Außerdem ist die Ablösearbeit angegeben, die W. Vogt (2) aus der Hall-Konstanten an einem reinen Oxydulpräparat und einem Cu_2O-Einkristall bestimmt hat. Berücksichtigt man die verschiedene Vorgeschichte der Präparate, eventuelle Strukturverschiedenheiten und Beimengungsspuren, so dürfte die Übereinstimmung als gut bezeichnet werden, um so mehr, als die Ablösearbeit aus ganz verschiedenen Messungen (Hall-Konstante und Widerstand) bestimmt ist.

Tabelle I.

Elektronen-Ablösearbeit ε für Cu_2O Zellen.
ε_1 über -70^0 ε_2 unter -70^0

	10^{-13} Erg	Volt	10^{-13} Erg	Volt
Zelle 1	3,95	0,248	2,09	0,132
Zelle 2	4,53	0,285	—	—
Zelle 3	5,14	0,323	2,41	0,152
reines CuO_2 n. Vogt	5,42	0,330	—	—
Cu_2O Einkristall n. Vogt	4,42	0,278	—	—

Die Elektronen-Austrittsarbeit der Zellen 1 und 3 wurde aus Widerstandsmessungen berechnet. Bei Zelle 1 wurde derselbe Wert für ε aus dem Widerstand der beleuchteten Zelle berechnet, der aus Photostrom mit und ohne Zusatzwiderstand bestimmt wurde. Die von W. Vogt angegebenen Werte sind aus der Hall-Konstanten berechnet.

Eine Untersuchung des Temperatureinflusses auf die spektrale Empfindlichkeit bezogen auf ein energiegleiches Spektrum ist in Fig. 6 wiedergegeben. Besonders zu beachten ist hierbei die

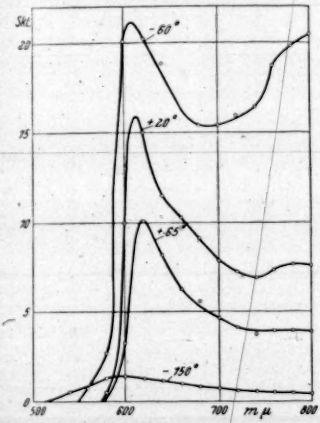


Fig. 6. Spektrale Empfindlichkeit einer Cu_2O *H*-Zelle bei verschiedenen Temperaturen, bezogen auf ein energiegleiches Spektrum.

Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums mit zunehmender Temperatur nach dem Bereich längerer Wellen. Diese Verschiebung ist nach den bereits erwähnten Untersuchungen B. Guddens (4) durch eine Verschiebung der Absorptionskante von 0,17 mμ pro Grad zu erklären. Ungefähr die gleiche Verschiebung ergibt sich aus den vorstehend mitgeteilten Messungen.

Ein merklich verschiedenes Verhalten zeigt die Temperaturabhängigkeit der Cu_2O-Vorderwandzellen nach Schottky, die mit der gleichen Meßanordnung bestimmt wurde. Wie aus Fig. 7 hervorgeht, ändert sich der Photostrom im Bereich der Zimmertemperatur im Gegensatz zur Hinterwandzelle sehr viel weniger. In dem geradlinigen Bereich von — 20 bis + 60° beträgt der Temperaturkoeffizient nur + 0,001. Diese erheblichen Unterschiede bei in chemischer Beziehung gleichartigen Körpern sind erstaunlich, finden aber eine teilweise Erklärung durch die verschiedenen Herstellungsprozesse der Zellen. Die Vorderwandzelle nach Schottky (von der Firma Siemens) enthält Cu_2O, das durch einen Temperungsvorgang bei Temperaturen von etwa 500° weitgehend

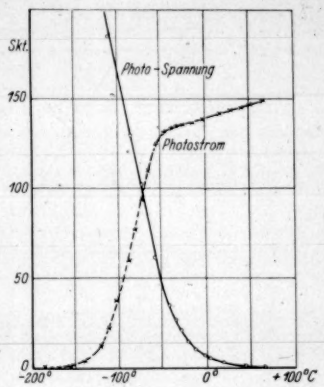


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes einer Cu_2O *V*-Zelle.
Spannung: 1 Skt. = 2 mV
Strom: 1 Skt. = $3 \cdot 10^{-8}$ A.

rekristallisiert ist und eine viel größere Leitfähigkeit besitzt als das von hohen Temperaturen unmittelbar abgeschreckte Cu_2O der Hinterwandzellen. Während bei der Hinterwandzelle die Temperaturabhängigkeit des Bahnwiderstandes

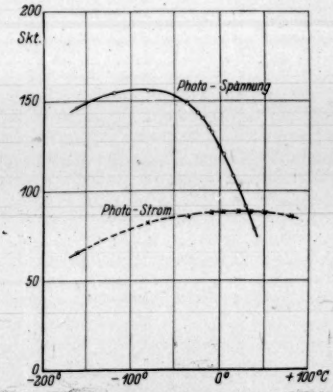


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes einer Selen-Photozelle.
Spannung: 1 Skt. = 1 mV
Strom: 1 Skt. = $3 \cdot 10^{-8}$ A.

im Cu_2O maßgebend wird, ist dies bei der Vorderwandzelle mit einem viel geringeren Bahnwiderstand nicht der Fall. Die Cu_2O-Vorderwandzelle

ist daher für photometrische Messungen nicht nur wegen ihres höheren photoelektrischen Wirkungsgrades, sondern auch wegen ihres etwa 10mal kleineren Temperaturkoeffizienten günstiger.

Ähnlich günstig ist in dieser Beziehung die Selen-Vorderwandzelle, die zu 99 Proz. aus reinem metallischem Selen, welches bei 200° kristallisiert wurde und geringe Zusätze von Seleniden enthielt. Die an dieser Zelle gemessene Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes ist in Fig. 8 wiedergegeben. Bei diesen Zellen ist besonders der Abfall des Photostromes bei tiefen Temperaturen sehr gering. Da der Verlauf des Photostromes im Bereich der Zimmertemperaturen ein ganz flaches Maximum besitzt, ist der Temperaturkoeffizient klein und beträgt nur etwa $\pm$ 0,0003. Da die Stromempfindlichkeit der Selen-Photozellen etwa $5 \cdot 10^{-8}$ A pro Lux und cm² und die Spannungsempfindlichkeit etwa 0,3 mV pro Lux beträgt, sind diese Zellen wegen ihrer hohen Empfindlichkeit und wegen des vorstehend angegebenen kleinen Temperaturkoeffizienten photometrisch besonders gut anwendbar. Hinzu

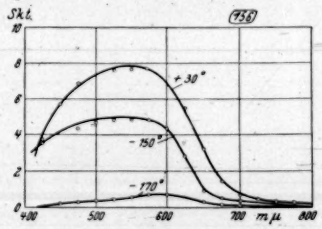


Fig. 9. Spektrale Empfindlichkeit der Selen-Photozelle bei verschiedenen Temperaturen.

kommt noch, daß im Gegensatz zur Cu_2O-Hinterwandzelle, so wie aus Fig. 9 hervorgeht, keine merkliche Verschiebung im Verlaufe der spektralen Empfindlichkeit mit der Temperatur zu beobachten ist.

Zusammenfassend sind in Tabelle II die Temperaturkoeffizienten verschiedener Sperrschicht-Photozellen in dem Bereich ihres annähernd linearen Verlaufes wiedergegeben.

Tabelle II.

Temperaturkoeffizient des Photostromes von Sperrschicht-Photozellen.

Zelle	α	Bereich
Cu_2O, H = Zelle	— 0,01	— 20° + 60°
Cu_2O, V = Zelle	+ 0,001	— 20° + 60°
Se, V = Zelle	$\pm$ 0,0003	— 25° + 35°

$$i = i_0 \cdot (1 + \alpha \cdot t^0)$$

Wie bereits erwähnt wurde, sind diese Temperaturkoeffizienten keine Materialkonstante sondern sind bei den Zellen gleicher Art merklich verschieden, was auf geringfügige Unterschiede im Herstellungsverfahren, der Temperung und

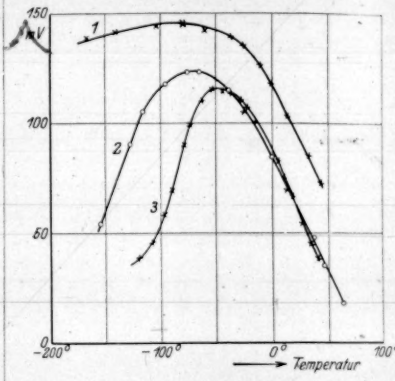


Fig. 10. Temperaturabhängigkeit der EMK verschiedener Selen-Photozellen.

auf sehr geringe Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien zurückzuführen ist. Besonders merklich ist die Verschiedenheit der Leerlaufspannung der Selen-Photozellen, so wie sie in Fig. 10 für drei verschiedene Zellen wiedergegeben ist. Von

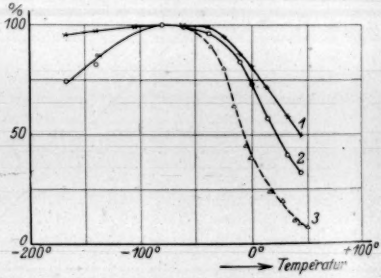


Fig. 11. Prozentuale Temperaturabhängigkeit der EMK einer Selen-Photozelle bei verschiedenen Beleuchtungsstärken.
Beleuchtungsstärke Kurve 1 = 100 Lux
„ „ 2 = 10 „
„ „ 3 = 1 „

der Wiedergabe entsprechender Messungen an Cu_2O-Zellen sei der Kürze halber abgesehen, besonders, da diese Zellen ein ganz ähnliches Verhalten zeigen, nur daß die Unterschiede nicht so stark sind. Da die Beleuchtungsstärke bei Zelle 1 in Fig. 10 am größten war, lag die Vermutung nahe

daß der Temperaturgang der EMK außerdem eine Funktion der Beleuchtungsstärke ist. Die in Fig. 11 wiedergegebene Messung der prozentualen Temperaturabhängigkeit der EMK für verschiedene Beleuchtungsstärke bei der gleichen Zelle (1) bestätigte diese Annahme vollkommen. Bei hohen Beleuchtungsstärken (100 Lux) ist die Änderung der EMK bereits erheblich geringer als bei Beleuchtungsstärken von 1 Lux. Ein Farbeinfluß liegt bei diesen Messungen nicht vor, da die Farbtemperatur der Lichtquelle konstant gehalten und die Beleuchtungsstärke lediglich durch Änderung des Abstandes der Lichtquelle von der Zelle geändert wurde. Berücksichtigt man jedoch, daß die überhaupt erreichbare Spannung einer Sperrschicht-Photozelle durch die Einsteinsche Beziehung: $V = \frac{h\nu - h\nu_0}{e}$ begrenzt ist, so ist es qualitativ durchaus verständlich, daß dieser Grenzwert der Spannung bei hohen Beleuchtungsstärken und tiefen Temperaturen bereits früher erreicht wird, so daß die prozentuale Änderung mit der Temperatur bei hohen Beleuchtungsstärken geringer ist. Da nach obiger Beziehung die erreichbare Spannung außerdem von der Frequenz (ν) des Lichtes abhängt, so daß bei langwelliger, roter Strahlung die Spannung V erheblich kleiner ist, wird hierfür ebenfalls die prozentuale Temperaturabhängigkeit geringer.

In Tabelle III sind die Meßdaten für die Temperaturabhängigkeit des Photostromes und der Photospannung einer *Se*-Zelle für die Beleuchtungsstärken von 100 und etwa 10 Lux wiedergegeben. Wie hieraus hervorgeht, macht sich die Beleuchtungsstärke auf den Temperaturgang des Photostromes weitaus weniger bemerkbar und ist bei praktischen Messungen belanglos.

Tabelle III.

Temperaturabhängigkeit des Sperrschicht-Photoeffektes einer *Se*-Photozelle bei 10 und 100 Lux.

t° C	10 Lux		100 Lux	
	$i \cdot 3 \cdot 10^{-9}$	mV	$i \cdot 3 \cdot 10^{-8}$	mV
— 167	49	31,9	49	138,9
— 140	54	35,3	59	141,3
— 105	66	43,0	72	143,6
— 80	69	43,0	76	145,1
— 60	73	43,0	79	142,4
— 38	75	42,7	82	139,5
— 23	78	45,9	84	135,6
— 10	79	35,6	84	126,4
0	80	31,3	84	118,3
+ 13	80	24,8	84	103,7
+ 32	81	17,5	84	85,0
+ 44	84	13,9	86	72,5

Die vorstehend mitgeteilten Messungen geben uns natürlich nur ein Bild von der Temperaturabhängigkeit des nach außen hin beobachtbaren Effektes. Wir erfahren dagegen nichts über die Anzahl der wirklich frei werdenden Photoelektronen bei verschiedenen Temperaturen und über ihre Quantenausbeute, die nur in der Energiebilanz des einzelnen Elementarvorganges, nicht aber im äußeren Nutzeffekt zum Ausdruck kommt. Es wäre durchaus möglich, daß der primäre Photoeffekt ebenso wie der äußere Photoeffekt der Alkalizellen temperaturunabhängig ist und daß die gefundene Temperaturabhängkeit sekundärer Art ist, bedingt durch die Temperaturabhängigkeit des inneren Widerstandes und den durch die Sperrschicht fließenden inneren Rückstrom. Unterstützt wird diese Auffassung über die Temperaturunabhängigkeit des primären Vorganges durch die Bestimmung der ultraroten Grenzwellenlänge der Sperrschicht-Zellen, über die an anderer Stelle berichtet wird und die sich als temperaturunabhängig erwies.

Zum Schluß sei noch auf eine bei photometrischen Messungen mit Sperrschicht-Photozellen störende Erscheinung hingewiesen, die einen Temperatureinfluß vorzutäuschen scheint. Beim Belichten einer Sperrschichtzelle ist stets eine Abnahme des Photostromes kurz nach dem Einschalten der Lichtquelle zu beobachten, die bei großen Beleuchtungsstärken bis zu 10 Proz. betragen kann, so daß der Photostrom träge innerhalb einiger Minuten einen konstanten Wert erreicht, was um so weniger erklärlich ist, da sich der spontane Sperrschicht-Photoeffekt als weitgehend trägheitslos erwiesen hat (5). Nach Beobachtungen von H. Teichmann (1) an Cu_2O-Hinterwandzellen ist eine Abnahme des Photostromes durch Erwärmung der Zelle infolge der auffallenden Strahlung erklärbar, besonders, da diese Zellen einen großen negativen Temperaturkoeffizienten besitzen. Bei Cu_2O- und *Se*-Vorderwandzellen beobachtete Verfasser ebenfalls eine starke Abnahme des Photostromes, obgleich der Temperaturkoeffizient sehr viel geringer und außerdem positiv ist. Da diese zeitliche Änderung des Photostromes selbst bei niederen Beleuchtungsstärken und bei sorgfältiger Filterung der Wärmestrahlung auftritt, scheint eine Erklärung durch den Temperatureinfluß nicht möglich. Aus dem gleichen Grunde ist eine thermoelektrische Erklärung ausgeschlossen, um so mehr, da der Thermostrom dieser Zellen bei Erwärmung der Vorderwand in Richtung des Photostromes fließt. Wie eingehendere Untersuchungen, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, zeigten, findet dieses Abklingen durch einen inneren Photoeffekt des kristallinen Halbleiters eine Erklärung, so daß bei der zeitlich trägen Abnahme

des Sperrschichtwiderstandes Photostrom und -Spannung sinken. Beachtenswert ist besonders, daß es sich hierbei vorwiegend um Änderung des Widerstandes in der Sperrschicht handelt und nicht um eine Änderung des Bahnwiderstandes im Halbleiter, die sich in einer Zunahme des Photostromes bemerkbar machen würde. Hiernach dürfte eine interessante Verknüpfung zwischen dem spontanen Sperrschicht-Photoeffekt und dem inneren Photoeffekt des kristallinen Halbleiters bestehen, so daß der Sperrschicht-Photoeffekt als innerer Photoeffekt an einer inneren Grenzfläche erklärbar wird und die träge Widerstandsänderung auf die bei kristallinen Halbleitern bekannte Erscheinung der Auflockerung des Gitters und der Rückbildung von Fehlstellen zurückzuführen ist. Allerdings verstehen wir hiernach nicht die merklich verschiedene spektrale Empfindlichkeit beider Photoeffekte.

Die prozentuale Änderung des Photostromes ΔJ, wie sie bei einer *Se*-Vorderwandzelle und einer Beleuchtungsstärke von 1000 Lux im Verlauf von 10 Minuten beobachtet wurde, ist in Fig. 12 dargestellt. Nach einer Belichtung von

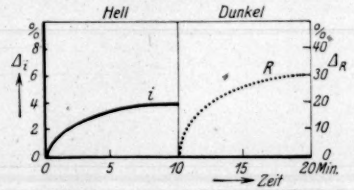


Fig. 12. Scheinbare Trägheit des Sperrschichtphotoeffektes einer Selen-Photozelle.

10 Minuten wurde die Zelle verdunkelt und ihr Widerstand bestimmt, der beim Zutreffen vorstehender Erklärung wieder träge wachsen müßte. Eine derartige zeitliche Zunahme des Dunkelwiderstandes ΔR nach Abschluß der Belichtung ließ sich wirklich beobachten und ist ebenfalls in Fig. 12 wiedergegeben. Da die spektrale Empfindlichkeit dieses sich überlagernden trägen inneren Photoeffektes anders als die des Sperrschicht-Photoeffektes ist, läßt sich diese bei photometrischen Messungen störende Erscheinung durch Anwendung eines Filters verringern, das den Wellenbereich, der den inneren Photoeffekt erregt, absorbiert. So ließ sich bei einer *Se*-Sperrschichtzelle durch Anwendung eines Blaufilters der Effekt gegenüber roter Beleuchtung auf etwa den dritten Teil herabsetzen, so daß er bei niederen Beleuchtungsstärken, wie sie bei photometrischen Messungen üblich sind, unter Anwendung dieser Vorsichtsmaßnahmen nicht mehr störend wirkt.

Für rege Mitarbeit bin ich Herrn Th. V. W. Schmidt zu vielem Dank verpflichtet.

Literatur.

1) H. Teichmann, Zeitschr. f. Phys. **65**, 709, 1930 und **67**, 192, 1931.
2) W. Vogt, Ann. d. Phys. (5) **7**, 183, 1930.
3) O. v. Auwers, Naturwiss. **19**, 133, 1931.
4) B. Gudden und E. Mönch, Naturwiss. 19, 361, 1931.
5) B. Lange, Physik. Zeitschr. **31**, 139, 964, 1930.

Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung Berlin-Dahlem.

H. Dember (Dresden), Über eine Kristallphotozelle.

Durch früher beschriebene Versuche ist der Nachweis erbracht worden, daß bei Belichtung eines Cuprit(Cu_2O)-Kristalls in diesem eine elektromotorische Kraft geweckt wird, welche die Elektronen in der Richtung des wirksamen Lichtes verschiebt[1]).

Außer an Cupriten aus Tsumeb (Otavi) und Chessy bei Lyon, von denen die letzteren sehr regelmäßige Oktaeder und Rhombendodekaeder sind, wurden Versuche auch an Kristallen aus Niederkalifornien und Australien ausgeführt. Alle gaben den gleichen Richtungseffekt. Die neue Lichtwirkung ist also keine Zufallswirkung an einem einzelnen Exemplar oder an Kristallen gleicher Provenienz, sondern zeigte sich von derselben Größenordnung an allen Cu_2O-Kristallen, die erreichbar waren.

Außer am Kupferoxydul konnte ich den Effekt noch an einem nicht ganz klaren Stück chilenischen Proustits oder lichtem Rotgiltigerz 2 (Ag_3AsS_3) nachweisen.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung von elektromotorischen Kräften, die an Cupritkristallen verschiedener Herkunft mittels Kompensation gemessen worden sind.

Herkunft des Kristalls	Form	*EMK*
Cuprit aus Tsumeb	Großer Splitter etwa $8 \times 13 \times 4$ mm	21×10^{-6} Volt/Lux
Cuprit I aus Chessy	Oktaeder	17×10^{-6} Volt/Lux
Cuprit II aus Chessy	Rhombendodekaeder	10×10^{-6} Volt/Lux
Cuprit aus Boléo	Oktaeder	13×10^{-6} Volt/Lux

1) H. Dember, Physik. Zeitschr. **32**, 554, 1931.

Als Lichtquelle diente zu diesen Messungen eine ausgeeichte Punktlichtlampe, mit einer Belastung von 4,0 Amp. bei 60 Volt Spannungsabfall. Die photoelektromotorischen Kräfte und die in Bewegung gesetzten Elektrizitätsmengen hängen von der Stärke der Beleuchtung des Kristalls ab.

Fig. 1 gibt Messungen der photoelektromotorischen Kraft und der Stromstärke in Abhängigkeit von der Beleuchtung wieder. Diese

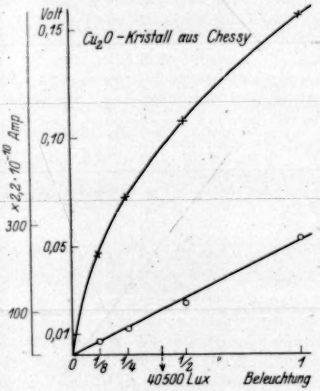


Fig. 1.

wurde durch einen rotierenden Sektor variiert. Als Kristall diente ein Cupritoktaeder von 8 mm Kantenlänge aus Chessy.

Fig. 2 zeigt die gleichen Abhängigkeiten, gemessen an einem dunkelroten, glasklarem Kristallsplitter von Cu_2O aus Tsumeb in Südwestafrika. Der Kristall hatte eine Größe von $13 \times 8 \times 4$ mm.

Bei über mehrere Stunden ausgedehnter Dauer einer Beleuchtung von mehr als 1000 Lux zeigten die nicht ganz klaren Chessy-Cu_2O-Kristalle ein Absinken des lichtelektrischen Stromes um einige Prozente und eine Nachwirkung die auf eine geringe thermoelektrische Kraft schließen läßt. Die klaren Tsumebkristalle sind vollständig nachwirkungsfrei, und zeigen auch bei mehrstündiger Beleuchtung keine Veränderung ihrer lichtelektrischen Wirksamkeit.

Ein in 2 cm Entfernung von einem Tsumeb-Kristall aufgestellter schwachblau leuchtender Bunsenbrenner übte keinen Einfluß aus, ebensowenig ein hellrotglühendes Eisenstück in 2 mm Abstand.

Die obenbeschriebene photoelektromotorische Kraft hat die gleiche Richtung, wie die von P. H. Geiger, Lange, Schottky und seinen Mitarbeitern beschriebene elektromotorische Kraft des „Hinterwandsperrschicht-Photoeffektes". Die genannten Forscher benutzten das Kupferoxydul fast ausschließlich als wenige Zehntel Millimeter dünne Schicht, die auf dem Mutterkupfer dicht aufsitzt. Die Schicht besteht nach mikroskopischer Betrachtung aus vielen kleinen Kristalliten[1]).

In der Natur treten ähnliche, nicht ganz so feine Konglomerate, besonders von Proustitkristalliten auf. Ein Exemplar aus Freiberg i. Sa., das aus einer großen Zahl sehr feiner Kristallite zusammengesetzt ist, zeigt deutlich einen Einfluß des Lichtes, und zwar die Erzeugung einer elektromotorischen Kraft, die so gerichtet ist, daß sie den Elektronenstrom in umgekehrter Richtung treibt wie beim Einkristall. Nachdem dies festgestellt war, gelang es auch, dieselbe Wirkung am Kupferoxydul hervorzurufen. Es wurde dazu käufliches Kupferoxydul im elektrischen Ofen in einem Porzellanrohr geschmolzen. Beim Abkühlen bildete sich dann eine Masse von Kupferoxydul, die aus winzigen Kristalliten bestand. Mehrmaliges Schmelzen ließ jede photoelektromotorische Kraft verschwinden. Augenscheinlich

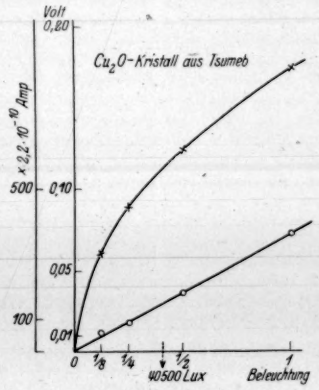


Fig. 2.

verwandelte sich ein großer Teil des Kupferoxyduls bei mehrmaligem Schmelzen in Kupferoxyd.

Eine Gleichrichterwirkung der zwischen den Elektroden eingespannten Kupferoxydul-Einkristalle ist nicht nachweisbar, ebensowenig der Einfluß des Elektrodenmaterials. Elektroden aus Platin, Gold, Silber, Kupfer, Aluminium und Messing wurden untersucht.

1) Für die Ausführung der mikroskopischen Untersuchungen und der Schmelzversuche habe ich den Herren Dr. Weinbaum und Dr. Scharf zu danken.

Versuche an undurchsichtigen Materialien geben in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Geiger elektromotorische Kräfte im Sinne der elektromotorischen Kraft des Vorderwandeffektes, also der Lichtrichtung entgegen; z. B. Versuche an Argentit und Polybasit. Fast alle in der Literatur beschriebenen Versuche über die Weckung elektromotorischer Kräfte an Kristallen sind auf elektromotorische Kräfte des Vorderwandsperrschichteffektes zurückzuführen, d. h. den oben beschriebenen elektromotorischen Kräften entgegengesetzt.

Die Absorption des Lichtes innerhalb der Einkristalle von Kupferoxydul und Proustit bewirkt in diesen eine nach einer e-Funktion in Richtung des Lichtes abfallenden Elektronenkonzentration. Das Konzentrationsgefälle ist einer elektromotorischen Kraft äquivalent. Diese photoelektromotorische Kraft setzt die Elektronen, übereinstimmend mit den Versuchen, in Richtung des Lichts in Bewegung. Eine sehr starke Vergrößerung der Menge des einfallenden Lichts wirkt auf das Konzentrationsgefälle im gleichen Sinne wie eine Verkleinerung der Schichtdicke des Kristalls zwischen den Elektroden. In beiden Fällen nimmt auch die gefundene photoelektromotorische Kraft ab. Wie eine starke Verringerung der wirksamen Schichtdicke wirkt auch der Ersatz des Einkristalls durch eine Schicht von Kristalliten, die durch vielfache Reflexion ein tiefes Eindringen des wirksamen Lichts verhindern und so eine überwiegende Wirkung des Sperrschichteffektes zustande kommen lassen. Zu dem als elektromotorische Kraft wirksamen Elektronenkonzentrationsgefälle kommt noch der Lichtdruck hinzu, der die Elektronen im gleichen Sinne treibt [1]).

1) Herr von Laue hat mich nach dem Vortrag hierauf aufmerksam gemacht und meine vorher dagegen gehegten Bedenken zerstreut.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, September 1931.

R. Döpel (Würzburg), Durchgang von H-Kanalstrahlen durch Helium.

Mit einer bestimmten Elektronenenergie sind stets die gleiche Geschwindigkeit und die gleiche Broglie-Wellenlänge verbunden. Es ist also unter Umständen gar nicht zu entscheiden, ob irgendein korpuskularer Prozeß wesentlich eine Funktion der einen oder der andern der genannten Bestimmungsgrößen darstellt. Wenn man also einen weiteren Einblick in den Anregungsvorgang gewinnen will, so muß man zu andern Korpuskeln greifen, zu Ionen oder neutralen Atomen. Solche Untersuchungen sind schon mehrfach in Angriff genommen worden. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Anregung des einfachsten atomaren Gases und der einfachsten Korpuskeln, die wir haben. Fragestellung: Wie unterscheiden sich Elektron, Proton und neutrales Wasserstoffatom (Neutron) in bezug auf die Anregung des Heliums?

Die Untersuchung wird ausgeführt mit (nicht homogenen) Kanalstrahlen von 3—70 kV und erstreckt sich zunächst auf die beiden He-Linien $2^3B - 3^3P$ (3889 Å) und $2^1_1S - 4^1P$ (3965 Å).

Erste Frage: Wie groß ist der Anteil der Protonen an der Gesamtanregung des Heliums durch Kanalstrahlen? Die Methode ist ähnlich der von W. Wien zur Bestimmung des Ladungszustands der Emissionsträger (Fig. 1). Ein ganz

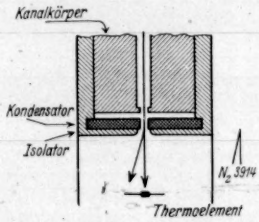


Fig. 1.

schmal ausgeblendeter Kanalstrahl verläuft in einem kurzen elektrischen Feld und wird ohne Spektrographenspalt spektral photographiert. Ein Thermoelement bestimmt das Verhältnis der Protonen zu den Neutronen. Beschickt man die Apparatur mit Stickstoff (was zur Kontrolle wiederholt geschah), dann erhält man für gewisse Banden die neben der Figur gezeichnete Spektrallinienform.

Schießt man nun H in He, und wird das He nicht nur durch die Neutronen, sondern auch durch die Protonen angeregt, dann müßten die Helium-Spektrallinien die oben gezeichnete Form haben. Das Ergebnis war negativ. Die obere Grenze, unter der die Anregung durch Protonen liegen muß, läßt sich auf zwei Weisen bestimmen:

1. Schwächung des Hauptstrahles beim Einschalten des Feldes,

2. Feststellung der oberen Grenze des Intensitätsverhältnisses der Hauptstrahlspur zur Spur des abgelenkten Strahles.

Die Grenze liegt in beiden Fällen bei 8—10 Proz.

Also: Wenn ein Proton von 20—30 kV das He überhaupt anregt, dann ist diese Anregung mindestens zehnmal schwächer als die durch ein Neutron.

Zweite Frage: Wie groß ist das Verhältnis zwischen der Anregung durch Elektronen und Neutronen?

Hier wurde großer Wert darauf gelegt, beide Anregungen gleichzeitig und im gleichen Gasraum zu beobachten. Deshalb wurden für die Elektronenanregung die Sekundärelektronen des Kanalstrahls benutzt. Bild 2 zeigt den Querschnitt eines Kanalstrahls (gelbrot), der in einem elektrischen Feld auf uns zuläuft. Beim Einschalten des Feldes leuchtet das *He* zwischen Strahl und positiver Platte grün auf. Die grüne Farbe ist bedingt durch das Überwiegen der Parhelium-Linie 5016. Auf dem Spektrogramm ist ein markanter Unterschied zwischen Anregung durch

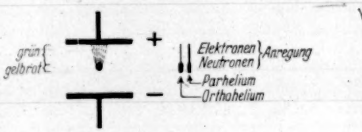


Fig. 2.

Kanalstrahlen und Elektronen zu sehen (s. das neben der Fig. 2 stehende Spektrallinienschema): Kanalstrahlen mit hoher Energie regen vorzugsweise Orthohelium an, Elektronen Parhelium. Fig. 3 zeigt die quantitative Ausführung der Messung. Ein Feld von 600 Volt zieht die Sekundärelektronen aus dem Kanalstrahl, läßt sie in einen feldfreien Raum und weiterhin in einen Auffänger eintreten. Der Spektrographenspalt steht senkrecht zum Kanalstrahl, und zwar so, daß gleichzeitig die Räume der Elektronen- und Neutronenanregung auf ihm abgebildet werden können. Die Neutronenzahl wird aus der

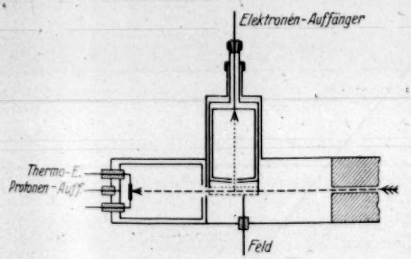


Fig. 3.

Protonenzahl (Aufhänger) und aus dem Verhältnis zwischen geladenen und ungeladenen Teilchen (Ablenkung, Thermoelement) bestimmt. Das Ergebnis ist unter anderm gleichzeitig im Diagramm der Figur enthalten; es ermöglicht dort die Vergleichbarkeit der Ordinaten beider Anregungsfunktionen, wobei freilich zunächst nur die Größenordnung garantiert werden kann.

Dritte Frage: Wie hängt die Anregung durch Neutronen von ihrer Energie bzw. ihrer Geschwindigkeit ab? Die Apparatur ist ähnlich der in Fig. 3. Das Ergebnis ist ersichtlich aus Bild 4a. Links sieht man die Anregungsfunktion, wie sie von Hanle und Elenbaas bei Elektronenanregung gemessen wurde; rechts daneben die Anregung durch Neutronen. Wäre die Anregung lediglich eine Funktion der Energie, dann müßte die Extrapolation der linken Kurve — die A.F. nimmt bei großem V. mit $\frac{1}{V}$ ab — sich mit der rechten decken. Davon ist aber keine Rede. Die Ordinate bei 50 kV z. B. dürfte nur etwa das 10^{-8}fache der Maximalordinate sein, ist aber in Wirklichkeit etwa gleich deren Hälfte. Ferner müßten die beiden Kurven abfallen. Sie steigen aber beide an. Schließlich müßte das Parhelium etwa doppelt so stark sein als das Orthohelium, es ist aber zehnmal schwächer. Die Anregung ist also nicht einfach eine Funktion der Energie.

Ebensowenig stimmen die Kurven überein, wenn man die Anregung als Funktion der de Broglie-Wellenlänge auffaßt.

In Fig. 4b sind beide Anregungsfunktionen als $f(v)$ aufgetragen. Beide Anregungsfunktionen fallen jetzt in fast den gleichen Geschwindigkeitsbereich, und nun besteht zwischen Neutronen- und Elektronenanregung in bezug auf

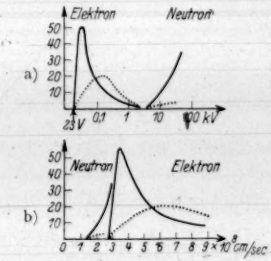


Fig. 4.

die oben diskutierten Eigenschaften weitgehende Analogie. Also: die Anregungsfunktion ist hauptsächlich eine Geschwindigkeitsfunktion.

Freilich ist sie nicht nur eine Geschwindigkeitsfunktion; denn, wie wir aus Fig. 4b sehen, regen die Neutronen schon bei einer Geschwindigkeit an, bei der die Elektronen noch nicht dazu imstande sind. Dieser verbleibende Unterschied beider Anregungsfunktionen läßt sich mit folgendem mehr für den „Laboratoriumsgebrauch“

bestimmten Bild anschaulich erfassen (selbstverständlich liegen die Dinge in Wirklichkeit komplizierter): Beim Stoß von H-Atomen auf He sind die Anregungs- und Ionisationsenergien des stoßenden Teilchens beträchtlich kleiner als die des gestoßenen. In diesem Falle muß man das Elektron des H als „quasifrei" betrachten. Da der Kern nicht anregt, darf das H-Atom das He nur dann anregen, wenn die Translationsgeschwindigkeit seines Elektrons größer ist als die Geschwindigkeit der Anregungsspannung des He-Atoms. Die Spannung, die ein Wasserstoffatom demnach durchlaufen haben müßte, damit es anregen kann, muß also etwa 1850 mal größer sein als die Anregungsspannung des Helium. Außerdem muß die Anregung des He durch ein Neutron — da ja eben nur sein Elektron wirkt — der durch ein ganz freies Elektron ähnlich sein. In Wirklichkeit ist das Atomelektron nicht ganz frei, es wird also außer der Translationsenergie des Elektrons noch ein Teil der Translationsenergie des Kernes übertragen. Dieser Teil hängt natürlich ab von der Bindungsenergie des Elektrons. Deshalb muß das H-Atom bereits bei einer Geschwindigkeit anregen, bei der ein Elektron noch nicht anregen kann. Es muß aber für das Wasserstoffatom eine Spannung $V_0 \gg V_{\text{Anregung}}$ geben, so daß für alle $V \geqq V_0$ dem gestoßenen He-Atom fast nichts mehr geschieht. Solche Stöße werden in der Tat beobachtet: geht man von hoher zu niedriger Spannung, so nimmt die Intensität des He-Spektrums relativ zu der des H-Spektrums immer mehr ab; bei etwa 2 $kV_{eff.}$ ist die stärkste He-Linie 3889 trotz 24stündiger Belichtungszeit nicht mehr zu sehen. Der Wasserstoff wird dann immer noch stark angeregt, weil ja das Elektron des He gegenüber dem des H stärker gebunden ist, und infolgedessen außer dem $\frac{m v^2}{2}$ des Elektrons ein hinreichend großer Anteil der Atomtranslationsenergie des He auf das H-Atom übertragen wird.

Mit diesem Bild lassen sich ferner folgende bereits bekannten Tatsachen anschaulich erfassen:

1. Bei H-Kanalstrahlen in Hg wird quantitativ nur das Quecksilber angeregt. Grund: Das Elektron des Quecksilbers ist gegenüber dem des H als frei zu betrachten.

2. Im He-Kanalstrahl unter 60 000 Volt existieren nur neutrales und einfach geladenes He, nicht aber auch zweifachgeladenes. Grund: Gegenüber der Bindungsenergie des zweiten He-Elektrons sind die Elektronen aller Gase als frei zu betrachten.

Würzburg, Physikalisches Institut der Universität.

Heinrich Kühlewein (Berlin-Siemensstadt), Über Nachwirkungserscheinungen an Hystereseschleifen bei höheren Temperaturen.

R. Forrer[1]) erkennt, daß bei Eisen, Nickel und deren Legierungen 2 Curiepunkte zu unterscheiden sind: beim ferromagnetischen Curiepunkt (Θ_f) wird die spontane Magnetisierung (σ) bzw. die Remanenz (B_r) gleich Null, während die kritische Feldstärke, d. h. die Feldstärke, bei der z. B. bei gezogenem Nickeldraht die vollständige „Umklappung", der große Barkhausensprung, einsetzt, bzw. die Koerzitivkraft (H_c) extrapoliert erst bei einer höheren Temperatur gleich Null wird. Fig. 1 gibt diesen Befund

Fig. 1.

schematisch wieder. Bei der Extrapolation des Curie-Weissschen Gesetzes $\chi\,(T-\Theta) = C$ für $1/\chi = 0$ erhält man den paramagnetischen Curiepunkt (Θ_p); er ist nach Forrer identisch mit dem extrapolierten Punkte des Nullwerdens der kritischen Feldstärke bzw. der Koerzitivkraft. Hierbei ist immer Θ_p oberhalb (10—50°) von Θ_f. Bei Eisen-Kobalt-Legierungen beobachtet man jedoch ein plötzliches Absinken der Magnetisierbarkeit. Es soll nach Forrer in diesem Falle Θ_p unterhalb Θ_f liegen und daher fällt, weil die freie „Umklappbarkeit", die oberhalb Θ_p herrscht, unverträglich mit ferromagnetischer Induktion

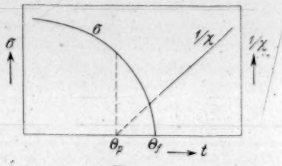


Fig. 2.

ist, die Magnetisierbarkeit im paramagnetischen Curiepunkt plötzlich zu Null ab (Fig. 2).

H. Masumoto[2]) findet diesen eben beschriebenen Steilabfall der Magnetisierbarkeit an Eisen-Kobalt-Legierungen mit einem Kobaltgehalt von etwa 20—70 Proz.

1) R. Forrer, Journ. de Phys. et le Radium, **1**, 49, 1930. C. R. **188**, 1242, 1929.
2) H. Masumoto, Sci. Rep. **15**, 449, 1926.

Die angeführten Versuche wurden an Probestäben oder Drähten gemacht, deren Entmagnetisierungsfaktor nicht vernachlässigt werden durfte. Wir untersuchten daher diese Erscheinungen mit unserer üblichen ballistischen Ringmeßmethode[1]).

Die Meßergebnisse bestätigen die Forrersche Behauptung, daß Θ_f unterhalb Θ_p liegt, oder anders ausgedrückt: Mit steigender Temperatur wird die Remanenz vor der Koerzitivkraft gleich Null. Es wurden untersucht, Eisen, Nickel und einige Eisen-Nickel- und Eisen-Nickel-Kobalt-Legierungen im γ-Gebiet.

Als Beispiel seien hier die Meßergebnisse an Nickel angeführt:

Die Hystereseschleifen werden mit steigender Temperatur ganz normal immer schmäler. In der Nähe des Curiepunktes ist schließlich bei steigender und fallender Temperatur die ganze Schleifenöffnung auf den Koordinatenanfangspunkt zusammengedrängt, d. h. der Sättigungsanstieg ist reversibel. Fig. 3 zeigt eine solche

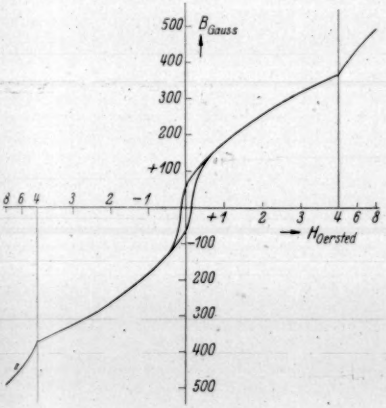


Fig. 3.

Schleife als typisches Beispiel. Es ist zu beachten, daß in der Zeichnung der Ordinatenmaßstab sehr auseinander gezogen ist; die Remanenz beträgt in dem dargestellten Falle bei sinkender Temperatur nur etwa 61 Gauß, während die Koerzitivkraft schon 0,12 Oersted beträgt. Bei Zimmertemperatur beträgt bei gleichem äußeren Feld die Remanenz 2800 Gauß und die Koerzitivkraft 0,75 Oersted. Während also die Remanenz erst etwa 2 Proz. der ursprünglichen wieder angenommen hat, hat die Koerzitivkraft schon 16 Proz. des ursprünglichen Wertes.

[1]) H. Kühlewein und H. Neumann, Physik. Zeitschr. 32, 727, 1931.

Der gesamte Temperaturverlauf von Remanenz, Koerzitivkraft und Hystereseverlust, sämtlich nach einer Endfeldstärke von 8 Oersted, ist aus Fig. 4 zu ersehen. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Kurven bei steigender Temperatur wiedergegeben. Die Remanenz nimmt bei steigender Temperatur erst ziemlich rasch, dann langsamer und bei Annäherung an den

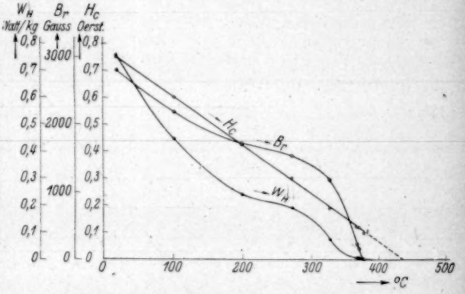


Fig. 4.

Curiepunkt wieder sehr rasch ab, während die Koerzitivkraft in einer vollständigen Geraden abfällt, deren extrapolierter Schnittpunkt mit der Abszisse etwa 58° oberhalb des Nullwerdens der Remanenz liegt. Nach Forrer wäre also $\Theta_f = 378°$ und $\Theta_p = 436°$. Bei fallender Temperatur ist der Vorgang entsprechend.

Ganz ähnliche Verhältnisse wurden in guter Übereinstimmung mit Forrer an den oben angeführten Materialien gefunden.

Etwas anders ist das Verhalten der irreversiblen Eisen-Nickel- und Eisen-Nickel-Kobalt-Legierungen, sowie bei den Eisen-Kobalt-Legierungen im α-Gebiet.

In Fig. 2 wurde der Fall gezeigt, für den nach Forrer Θ_p unterhalb Θ_f liegt. Forrer vermutete, daß dies bei Eisen-Kobalt-Legierungen mit etwa 20—70 Proz. *Co* zuträfe. Es seien daher im Nachfolgenden noch die Versuchsergebnisse an einer Legierung mit 50 Proz. *Fe* und 50 Proz. *Co* wiedergegeben.

Fig. 5 zeigt die Resultate. Die Magnetisierungsintensität für $H = 8$ Oersted fällt bei steigender Temperatur zuerst langsam, dann etwas rascher und schließlich plötzlich sehr steil ab. Dieser Steilabfall entspricht der polymorphen A_3-Umwandlung des α-Gitters in das $\widehat{\gamma}$-Gitter. Da man sich vor dieser polymorphen Umwandlung unterhalb des Curiepunktes des α-Gitters, nach der Umwandlung oberhalb des Curiepunktes des γ-Gitters befindet, muß die Magnetisierungsintensität den bekannten plötzlichen Abfall zeigen. Wenn dieser plötzliche Abfall der Magne-

tisierungsintensität durch $\Theta_p < \Theta_f$ bedingt sein sollte, so müßte auch nach Forrer die Koerzitivkraft für diesen Punkt auf den Wert Null zustreben. Nach unseren Versuchsergebnissen (Fig. 5) ist dies jedoch augenscheinlich nicht der Fall. Übrigens schwanken in der Literatur die Temperaturwerte für die A_3-Umwandlung, wahrscheinlich infolge verschiedener Verunreinigungen, beträchtlich. Forrer führt als Beweis die Arbeit von A. Preuß[1]) an, wahrscheinlich weil dessen Werte tatsächlich erheblich höher liegen als die von Forrer gefundenen als Θ_p bezeichneten Punkte, während die von H. Masumoto[2])

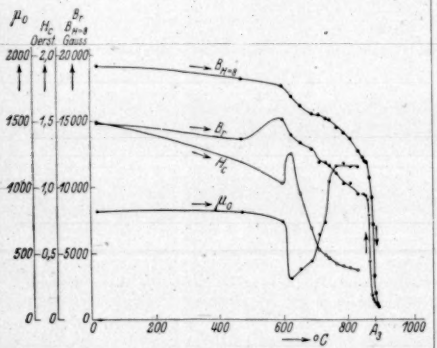


Fig. 5.

erhaltenen A_3-Temperaturen sogar unterhalb der Forrerschen Θ_p-Punkte liegen. Nach Masumoto stimmen die Temperaturwerte für den Steilabfall der Magnetisierungsintensität auch überein mit der Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Bei den Eisen-Kobalt-Legierungen liegt also Θ_p nicht unterhalb Θ_f. Die magnetische Umwandlung ist kein Curiepunkt, sondern sie ist durch die A_3-Umwandlung bedingt.

Die Ursache des bei unseren Versuchen gefundenen plötzlichen Anstieges der Koerzitivkraft und des gleichzeitigen Absinkens der Anfangspermeabilität bei etwa 600° konnte noch nicht geklärt werden. Ähnliche Unregelmäßigkeiten bei Eisen-Kobalt-Legierungen fand auch schon H. Masumoto; ebenso konnten wir eine kleine Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten feststellen.

Bei der Messung der Schleifen trat bei fast allen Schleifen bei den verschiedensten Materialien bei höheren Temperaturen folgender Effekt auf: In dem steilen Stück der Schleife ging bei der ballistischen Messung ein großer Teil verloren, d. h. bei der allmählichen Subtraktion vom Induktionswert des Ausgangspunktes erreichte man beim H-Endwert auf der negativen Seite einen erheblich kleineren Induktionswert. Bei genauerer Untersuchung zeigte sich, daß, während man sich bei der Messung auf dem Steilstück der Schleife befand, das ballistische Galvanometer einen gewissen Ausschlag machte, der wie gewöhnlich registriert wurde. Nach kurzer Zeit erfolgte nun, ohne daß das äußere Feld eine Schwankung zeigte, ein zweiter oder mehrere Ausschläge, die natürlich der Beobachtung entzogen waren.

Dieser Effekt könnte vielleicht zwanglos folgendermaßen erklärt werden: Als sicher kann angenommen werden, daß die Koerzitivkraft um so größer ist, je größer die inneren Spannungen eines Materials sind. Hierbei ist es einerlei, ob diese Spannungen durch thermische Vorbehandlung oder durch die erst bei der Magnetisierung auftretende Magnetostriktion verursacht werden. Die Spannungen, die durch die Magnetostriktion bedingt sind, kann man wieder in 2 Gruppen teilen. Erstens die intrakristallinen Spannungen sind diejenigen, die der elastischen Deformation des Kristallgitters jedes einzelnen Kristalles durch die Magnetostriktion entsprechen. Diese Art der Spannungen hat für den freien Kristall keinen Einfluß auf die Koerzitivkraft. Zweitens die interkristallinen Spannungen werden hervorgerufen durch den verschiedenen Druck, den die einzelnen Kristalle infolge verschiedener Magnetostriktion gegenseitig aufeinander ausüben. Hierdurch werden die einzelnen Kristalle deformiert, die Koerzitivkraft im Polykristall steigt.

Die intrakristallinen Spannungen werden erst beim Curiepunkt verschwinden, da die Magnetostriktion in ihrer Temperaturabhängigkeit der der Magnetisierung, soweit bekannt ist,

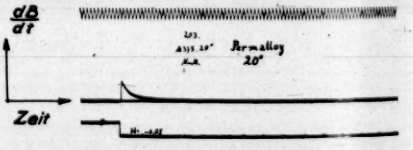


Fig. 6.

annähernd parallel verläuft. Die normalen thermischen Spannungen gleichen sich bei steigender Temperatur allmählich aus (Anlassen, Weichglühen). Ebenso kann man sich vorstellen, daß auch die durch die Magnetostriktion bedingten interkristallinen Spannungen bei höheren Tem-

1) A. Preuß, Dissertation Zürich 1912.
2) H. Masumoto, loc. cit.

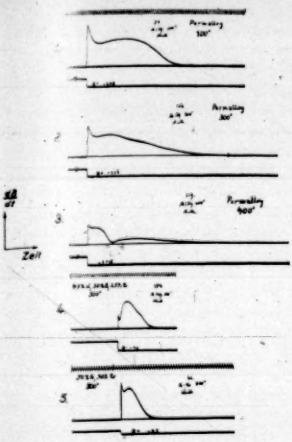


Fig. 7.

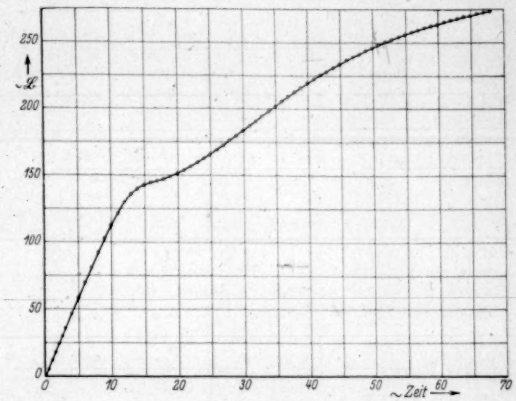


Fig. 8.

peraturen sich ausgleichen, da sie von gleicher Art sind, wie die thermischen Spannungen.

Unser Vorgang könnte also bei höherer Temperatur folgendermaßen verlaufen: bei der sprunghaften Umkehrung der Magnetisierung — im Steilteil der Schleife — tritt eine Änderung der Magnetostriktion ein. Durch die verschiedene Ausdehnung oder Zusammenziehung der einzelnen Kristallite infolge dieser Magnetostriktionsänderung ergeben sich momentane interkristalline Spannungen, d. h. die Koerzitivkraft nimmt in diesem Augenblicke zu. Infolge der hohen Temperatur können sich jedoch diese interkristallinen Spannungen wieder ausgleichen, die Koerzitivkraft nimmt wieder ab; das äußere (negative) Feld genügt also, roh ausgedrückt, wieder, um einen weiteren Teil des remanenten Magnetismus zum Verschwinden zu bringen, oder um weitere „Umklappungen" erfolgen zu lassen.

Dieser Effekt wurde nun näher untersucht, und zwar auf folgende Weise: Die Sekundärwicklung wurde statt an das ballistische Galvanometer direkt an die Schleife eines Oszillographen gelegt. Das Oszillogramm zeigt also bei einer plötzlichen Feldänderung die induzierte Spannung, d. h. dB/dt, in Abhängigkeit von der Zeit. Im Normalfall wird diese Spannung nach einer e-Funktion abfallen. Nach den vorläufigen Versuchen wird dies auch erfüllt bei sämtlichen bis jetzt untersuchten Materialien mit steigender Feldstärke, wenn man die Neukurven untersucht, bis zum Maximalwert der differentiellen Permeabilität an der Neukurve. Die aus jedem Oszillogramm ausgewertete Zeit, also die Zeit, die die Induktion braucht, um zu ihrem Endwert zu gelangen, ist proportional $\mu_{\text{diff.}}$, in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen[1]) (Fig. 6). Dies gilt bei allen Materialien bis zu $\mu_{\text{diff.max.}}$. Von diesem Werte an treten mit wachsender Feldstärke bei hochpermeablen Materialien schon bei Zimmertemperatur, in verstärktem Maße jedoch bei höheren Temperaturen Unregelmäßigkeiten auf. Bei anderen Materialien erscheinen diese Unregelmäßigkeiten erst bei hohen Temperaturen, aber auch wieder erst oberhalb $\mu_{\text{diff.max.}}$. Der Verlauf von dB/dt im Oszillogramm spielt sich nicht mehr nach einer e-Funktion ab; es treten im Spannungszeitabfall ein oder mehrere Buckel auf. In Fig. 7 sind einige solcher Oszillogramme wiedergegeben. Die Kurven sind streng reproduzierbar; sie zeigen in Abhängigkeit vom Feld nach $\mu_{\text{diff.max.}}$ ein allmähliches Anwachsen und Wiederverschwinden der Buckel[2]). Je höher die Temperatur ist, umso komplizierter wird die Gestaltung der Oszillogramme. Nach den ersten Versuchen kann schon gesagt werden, daß das erste Minimum in der dB/dt-Zeit-Kurve bei gleichem Material und Temperatur immer bei einem gleichen erreichten B-Wert auftritt. Dieser Befund gibt eine gewisse Stütze für die oben erwähnte Magnetostriktionshypothese: Bei gleichem B-Wert, also gleicher Magnetostriktion, haben die durch die Magnetostriktion erzeugten Spannungen eine kritische Größe erreicht, bei der

1) H. Kühlewein, Physik. Zeitschr. **32**, 472, 1931.

2) Die Eigenschwingung der Schleife betrug etwa 2000 Hertz, kann also vernachlässigt werden.

sie sich namentlich bei höherer Temperatur ausgleichen müssen.

Fig. 8 zeigt noch den Verlauf der Induktion mit der Zeit, wie er aus dem besonders charakteristischen Oszillogramm Fig. 7 Nr. 3 ausgewertet wurde. Ein derartig stufenweiser Anstieg der Induktion mit der Zeit kann bei ballistischen Messungen, namentlich bei der Aufnahme von Hystereseschleifen, zu sehr erheblichen Fehlern führen.

Otto Klemperer (Kiel), Über die Möglichkeit eines Nachweises des Elektronenspins durch Versuche über die Ausbeute unelastischer Elektronenstöße.

Beim Durchgang durch Atome kann ein Elektron einerseits mit dem Atomkern, andererseits mit dem Atomelektron in Wechselwirkung treten. In beiden Fällen resultiert eine Ablenkung; während jedoch im ersten Falle (Fig. 1a), infolge der großen Kernmasse die Anfangsenergie des stoßenden Elektrons nach dem Stoß erhalten bleibt, verliert im zweiten Falle das stoßende Elektron einen Teil seiner Anfangsenergie (Fig. 1b), welcher von

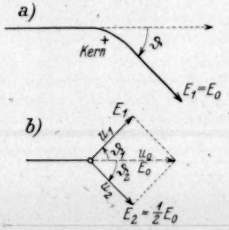


Fig. 1. Streuung eines Elektrons
a) am Atomkern.
b) am Elektron.

der Größe des Ablenkungswinkels ϑ abhängt. Unter der Voraussetzung, daß die Bindungsenergie des Atomelektrons klein ist gegen die Anfangsenergie des stoßenden Elektrons, folgt aus der Erhaltung von Energie und Impuls, daß die Geschwindigkeit eines solchen unelastisch gestreuten Elektrons

$$u = u_0 \cdot \cos \vartheta \qquad \ldots (1)$$

sein muß, wo u_0 seine Anfangsgeschwindigkeit bedeutet. Die Geschwindigkeit des Sekundärelektrons, das bei einem solchen Stoß befreit wird, ist durch die gleiche Beziehung (1) geregelt, ist also durch dessen Ablenkungswinkel aus der Primärrichtung bestimmt. Bei dem in Fig. 1b veranschaulichten Fall einer Ablenkung unter 45^0 ist also das abgelenkte Primärelektron gleich schnell wie das zugehörige Sekundärelektron, die Anfangsenergie E_0 wird hier in zwei gleiche Hälften E_1 und E_2 aufgeteilt.

Die Häufigkeit der unelastischen Streuungen in einem gegebenen Ablenkungswinkel läßt sich unter Voraussetzung einer Coulombschen Abstoßungskraft zwischen den Elektronen berechnen[1]). Die Resultate der Wellenmechanik decken sich mit denen der klassischen Berechnung, so lange der Elektronenspin unberücksichtigt bleibt; bei Berücksichtigung des Spins muß man jedoch — auf Grund des Paulischen Ausschließungsprinzips — in allen Ablenkungswinkeln geringere unelastische Stoßausbeuten erwarten[2]). Die größten Unterschiede für die mit bzw. ohne Berücksichtigung des Spins berechneten Ausbeuten erhält man im Ablenkungswinkel 45^0, in welchem deshalb hier neue und genaue Messungen ausgeführt wurden.

Qualitative experimentelle Resultate über die Ausbeute unelastischer Stöße schneller Elektronen lassen sich aus früheren Messungen des Verfassers[3]) mit dem Spitzenzähler und aus Messungen von Renninger[4]) mit einer elektrometrischen Anordnung entnehmen. Quantitative Aussagen erhielt man bisher nur aus Nebelkammeraufnahmen, d. h. soweit es die statistischen Schwankungen bei der relativ geringen Anzahl der brauchbaren Einzelaufnahmen zulassen. Die Nebelkammeruntersuchungen von Wilson[5]) und neuerdings von Williams[6]) ergaben Resultate, die durch unsere Messungen präzisiert und erweitert werden.

Die hier verwendete Anordnung ist aus Fig. 2 ersichtlich. Von einer auf Hochspannung aufgeladenen Glühkathode K gehen die Elektronen aus und werden durch das longitudinale Feld einer magnetischen Konzentrationsspule in parallele Richtungen zusammengedrängt. Durch das transversale Feld eines eisernen Ringmagneten M_1 wird ein monochromatisches Bündel ausgesondert, welches durch die Blenden S_2, S_3, S_5 und S_4 ausgeblendet wird und auf eine Zelluloid-Zerstreuungsfolie Fo_1 auffällt. Die unter 45^0 gestreuten Elektronen treten durch eine Blende S_2 in das Ablenkungsfeld eines zweiten eisernen Ringmagneten M_2 ein und werden von diesem gegebenenfalls zum Spitzenzähler Z_2 hingelenkt. Zur Kontrolle der Konstanz der Primärintensität dient ein anderer Spitzenzähler Z_1, welcher in

1) C. Darwin, Phil. Mag. **27**, 499, 1914.
2) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **126**, 259, 1930.
3) O. Klemperer, Ann. d. Phys. **3**, 849, 1929.
4) M. Renninger, Ann. d. Phys. **9**, 295, und **10**, 111, 1931.
5) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. **104**, 192, 1923.
6) E. I. Williams, Proc. Roy. Soc. **128**, 459, 1930.

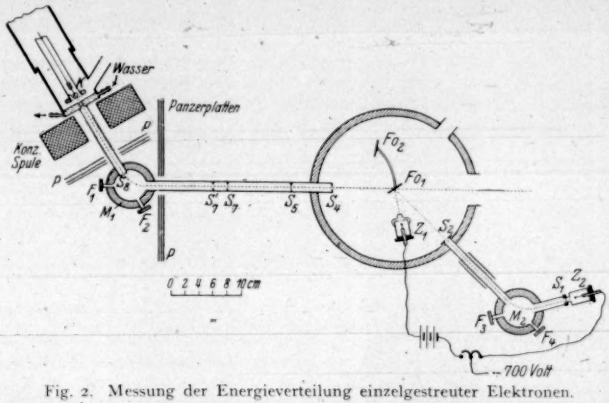


Fig. 2. Messung der Energieverteilung einzelgestreuter Elektronen.

einem Ablenkungswinkel 80° fest aufgestellt ist, und dessen Eintrittsfenster so klein gewählt ist, daß er trotz seines relativ kleinen Abstandes von der Zerstreuungsfolie ungefähr ebensoviel Elektronen zählt, als wie der Zähler Z_2 beim Intensitätsmaximum anzeigt. Die Messung geschieht so, daß bei konstanter Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen (Magnetfeld M_1 = const.) das Magnetfeld M_2 variiert wird, und dann die im Spitzenzähler Z_2 registrierte Elektronenmenge als Funktion der jeweiligen Feldstärke notiert wird. Es lassen sich hierbei zwei Intensitätsmaxima erkennen, von denen das erste den elastischen Streuungen, das zweite den unelastischen Streuungen zugeschrieben werden muß. Das erste Maximum entspricht bei den einzelnen Versuchsreihen etwa 200—400 Elektronen pro Minute, das zweite ist in allen Fällen etwa 10mal kleiner als das erste Maximum.

Zum Vergleich der einzelnen Versuchsreihen untereinander wurden alle vom Zähler angezeigten Elektronenmengen auf Prozente des ersten Maximums umgerechnet; ferner wurden alle Stromstärkewerte des Magneten M_2, die ein Maß für die Elektronengeschwindigkeit sind, auf Elektronenenergien umgerechnet, wobei jedesmal die Energie, welche dem ersten Intensitätsmaximum zugehört = 100 gesetzt war. Eine Abhängigkeit der Zählerökonomie von der Elektronengeschwindigkeit brauchte hier nicht berücksichtigt zu werden, da sie im vorliegenden Geschwindigkeitsintervall nur ganz gering ist. Eine graphische Aufzeichnung der Versuchsergebnisse für zwei verschiedene Anfangsgeschwindigkeiten (30 und 45 Kilovoltelektronen) ist dann in Fig. 3 dargestellt. Es zeigte sich, daß die erhaltene relative Energieverteilungskurve annähernd unabhängig von der Elektronengeschwindigkeit und in weiten Grenzen auch unabhängig von der Dicke der streuenden Folie war. Erst bei genauen Messungen findet man, daß die Seite des zweiten Maximums nach langsameren Geschwindigkeiten hin bei den niedrigeren Anfangsgeschwindigkeiten und der dickeren Zerstreuungsfolien ein wenig abflacht. (Vgl. z. B. in Fig. 3 die Meßpunkte, welche mit einer 900 AE dicken [× × ×] und mit 2000 AE dicken [△△△△] Folie erhalten wurden.)

Das erste Maximum, welches den elastischen Streuungen entspricht, enthält Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit; seine Breite ist der

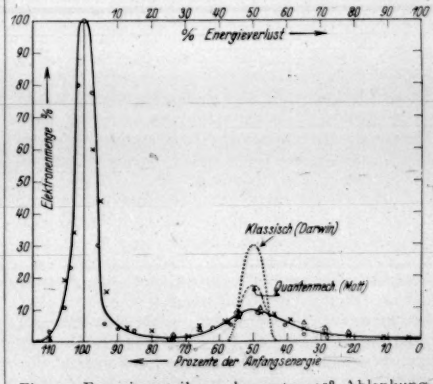


Fig. 3. Energieverteilung der unter 45° Ablenkung gestreuten Elektronen bei einer Anfangsenergie von 45 (○○○), bzw. 30 (× × × △△△) Kilovolt.

Geometrie der Anordnung (Spaltbreite usw.) zuzuschreiben. Das zweite Maximum, welches den unelastischen Streuungen entspricht, enthält offen-

bar Elektronen verschiedener Geschwindigkeiten; seine Halbwertsbreite ist fast 3mal so groß als die des ersten Maximums. Diese Verschmierung des unelastischen Maximums ist vielleicht einer elastischen Streuung zuzuschreiben, welche sich allen unelastischen Streuungen superponiert und somit bewirkt, daß schnellere und auch langsamere Elektronen in den ausgeblendeten Winkelbereich eintreten, als es der einfachen Beziehung Gl. (1) entspricht. Die Abszisse des unelastischen Maximums befindet sich an der oben vorausgesagten Stelle bei 50 Proz. der Anfangsenergie. Seine Ordinatenhöhe sollte klassisch $1{,}94/Z = 0{,}3$-mal so groß sein als die Ordinatenhöhe des elastischen Maximums, wo $Z = 6{,}3$ eine mittlere Atomnummer des Zelluloids bedeutet[1]). Der Einfluß des Atomformfaktors auf die Höhe des elastischen Maximums ist bei den vorliegenden Verhältnissen so klein, daß er vernachlässigt werden kann[2]).

Bei Berücksichtigung des Elektronenspins wird nun quantenmechanisch eine Ordinatenhöhe des unelastischen Maximums erwartet, welche nur etwa 0,17mal so groß ist, als die Höhe des elastischen Maximums. Denn die Häufigkeit der Kernstreuung unter 45^0 Ablenkung wird durch den Elektronenspin bei 30 kV um rund 11 Proz., bei 45 kV um rund 14 Proz. erniedrigt[3]); die Häufigkeit der Streuungen an Elektronen sinkt infolge des Elektronenspins, wie schon erwähnt, auf die Hälfte herab[4]). In Fig. 3 sind klassische und quantenmechanische Erwartungen des unelastischen Maximums eingetragen. Man bemerkt zunächst, daß die experimentelle Kurve unterhalb der beiden theoretischen Kurven verläuft. Diese sind jedoch unter Annahme einer einheitlichen Elektronengeschwindigkeit mit derselben Halbwertsbreite wie das elastische Maximum gezeichnet, während die experimentelle Kurve eine gewisse Breite der Geschwindigkeitsverteilung umfaßt. Wir wollen nun diejenigen Elektronen, deren Geschwindigkeit Gl. (2) entspricht, „programmäßige", diejenigen dagegen, die zu schnell oder zu langsam sind, aber doch in den betrachteten Winkelbereich gelangen, „unprogrammäßige" nennen. Wenn wir dann in erster Annäherung annehmen, daß die Anzahl der programmäßigen Elektronen, die nicht in den betrachteten Winkelbereich gelangen können, ebenso groß ist wie die Anzahl der unprogrammmäßigen Elektronen, die in den betrachteten Bereich hineingelangen, dann können wir zweckmäßig die Flächeninhalte der theoretischen und experimentellen Streukurven miteinander vergleichen, nachdem von der experimentellen Kurve ein gleichmäßiger Untergrund noch abgezogen ist. Man findet dann, daß die experimentelle und die quantenmechanische Kurve angenähert den gleichen Flächeninhalt haben, während die klassische Kurve eine etwa 1,7mal größere Fläche als die experimentelle Kurve umschließt.

Es hat deshalb den Anschein, daß die Quantenmechanik im Gegensatz zur klassischen Mechanik heute in der Lage ist, die vorliegenden Versuchsdaten hinreichend genau zu beschreiben, und daß deshalb die dort zugrunde gelegten Vorstellungen über das Spinelektron einigermaßen richtig sein müssen.

Kiel, Physikalisches Institut der Universität.
Im Juli 1931.

1) O. Klemperer l. c. Gl. (4).
2) H. Bethe, Ann. d. Phys. **5**, 385, 1930; vgl. auch E. C. Bullard und H. S. W. Massey, Proc. Cambr. Soc. **26**, 556, 1930.
3) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **124**, 425, 1929.
4) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. **126**, 259, 1930.

Diskussion.

E. Guth (Wien): Die relativistische Berechnung der (unelastischen) Streuung der Elektronen an dem durch die Atomelektronen abgeschirmten Kern zeigt, daß bei Streuwinkeln $\sim 45^0$ die Abschirmung sehr klein wird. Daher kann auch die Bindung der Atomelektronen durch den Kern vernachlässigt werden. Die unelastischen Zusammenstöße finden also durch praktisch freie Atomelektronen statt. Die relativistische (Spin + Retardierung mitnehmende) Behandlung der unelastischen Zusammenstöße ergibt (nach Wolfe, Møller und eigenen Rechnungen) eine Erniedrigung des Maximums dieser Zusammenstöße auf $\sim 0{,}13$ des unelastischen Maximums und eine kleine Verschiebung der Abszisse des ersteren in der relat. Energieskala gegenüber der nichtrelativistischen (vgl. Fig. 3 der Arbeit des Herrn Klemperer). Die Versuche sind somit in guter Übereinstimmung mit der Theorie, ohne die Annahme einer Erhöhung des unelastischen Maximums durch „nichtprogrammäßige" Elektronen, die bei dem Vergleich der Versuche mit der nichtrelativistischen Theorie erst zu einer Übereinstimmung führte. Immerhin wäre die Fortführung der Versuche bei weiterer Erhöhung der Energie der Primärelektronen sehr wünschenswert, da dann naturgemäß die spezifischen relativistischen Effekte ausgeprägter erscheinen: Das Minimum des Quotienten klass./quantenmech. Streuung verschiebt sich nämlich geschwindigkeitsabhängig nach Winkeln kleiner 45^0, sowie auch der Winkel, bei dem das Primärelektron gerade die Hälfte seiner ursprünglichen Energie an das Sekundärelektron abgibt.

C. Ramsauer und R. Kollath[1]) (Berlin), Die Winkelverteilung bei der Streuung langsamer Elektronen an Gasmolekülen. (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Schon seit längerer Zeit ist es bekannt, daß Gasmoleküle die Fähigkeit haben, Elektronen zu streuen, ohne daß die Geschwindigkeit der gestreuten Elektronen dabei verändert wird; man sagt, die Elektronen werden „elastisch" gestreut. Läßt man Elektronen verschiedener Geschwindigkeit auf Gasmoleküle auftreffen, so werden sie um so häufiger elastisch gestreut, je kleiner die Elektronengeschwindigkeit wird. Unterhalb eines bestimmten Wertes der Elektronengeschwindigkeit, der für viele Gase der Anregungsspannung entspricht, werden praktisch alle Elektronen elastisch gestreut, die überhaupt in Wechselwirkung mit den Gasmolekülen treten. Es liegt nun die Frage nahe: „Wieviel Prozent der insgesamt gestreuten Elektronen werden unter einem Winkel von z. B. 20^0, wieviel Prozent unter einem Winkel von 30^0, wieviel unter 40^0 usw. gestreut, d. h. wie sieht die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen aus?"

Die experimentelle Beantwortung dieser Frage ist gerade in letzter Zeit von verschiedenen Seiten mit gutem Erfolg in Angriff genommen worden. Diese Arbeiten haben gezeigt, daß die schönen Erscheinungen der Elektronenbeugung nicht auf das Gebiet sehr schneller Elektronen beschränkt sind, sondern daß sich ganz ähnliche Erscheinungen bis zu langsamen Elektronen hin verfolgen lassen.

Die Experimentalarbeit, über deren Ergebnisse hier berichtet werden soll, beschäftigt sich im Gegensatz zu den bisherigen Arbeiten auf

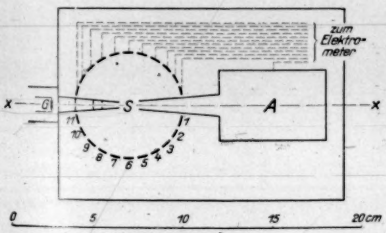


Fig. 1. Maßstäbliches Schema der 11-Zonenapparatur.

diesem Gebiet mit der Winkelverteilung bei der Streuung von Elektronen, deren Geschwindigkeit nur einige Volt beträgt. Dieses Gebiet sehr langsamer Elektronen ist speziell deswegen interessant, weil hier der Wirkungsquerschnitt der Gasmoleküle gegenüber Elektronen sehr verschiedene Werte annimmt und wo deshalb Zusammenhänge zwischen den Kurven*formen* der Winkelverteilungen und der *Größe* des Wirkungsquerschnitts zu vermuten waren. Dementsprechend wurde von vornherein eine Apparatur gewählt, die die Messung von Winkelverteilungen bei Elektronengeschwindigkeiten bis zu 1 Volt herab gestattete. Fig. 1 zeigt ihr Schema. Die Elektronen gehen von einer Glühkathode G aus. Durch mehrere Blenden wird ein Elektronenstrahl ausgeblendet, der nach Durchquerung des Streuraumes S im

Fig. 2. Photographie der geöffneten 11-Zonenapparatur in Strahlrichtung.

Auffangkäfig A aufgefangen wird. Um den Mittelpunkt von S herum ist eine Kugel von 30 mm Radius gelegt. Diese Kugel ist in 11 Zonen 1 bis 11 unterteilt, die senkrecht zur Richtung des Elektronenstrahls stehen und räumlich aus Fig. 1 durch Rotation um die Achse $X—X$ hervorgehen. Um eine anschauliche Vorstellung von dem wirklichen Aussehen dieser Apparatur zu geben, wurde durch den Mittelpunkt der Kugel ein Schnitt senkrecht zur Richtung des Elektronenstrahls gelegt und unter Weglassung des linken Teils der rechte Teil der Apparatur in Strahlrichtung photographiert. Man erkennt in der Mitte einen dunklen Kreis, die Öffnung des Auffangkäfigs, der den Strahl nach dem Durchlaufen des Raumes S aufnimmt. Konzentrisch um A herum liegen die Auffangzonen, von denen die ersten vier in Fig. 2 numeriert sind. Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß diese Apparatur eine wesentliche Verfeinerung unserer in früheren Arbeiten benutzten 3-Zonenanordnung darstellt. Wir brauchten früher nur drei Auffangzonen, weil wir damals ganz allgemein die Streuung nach „vorwärts" und die Streuung nach „rückwärts" vergleichen wollten.

[1]) Vorgetragen von R. Kollath.

Wie in Fig. 1 angedeutet ist, konnten der Auffangkäfig A sowie die 11 Auffangzonen mit einem Elektrometer verbunden und so ihre evtl. Aufladung gemessen werden. Ist die Apparatur evakuiert, so wird der Strahl vollkommen vom Käfig A aufgenommen, d. h. die Zonen 1—11 erhalten keine Ladungen. Wird aber irgendein Gas unter bestimmtem Druck in die Apparatur eingefüllt, so werden einzelne Elektronen des Strahls in dem Raum S an den dort vorhandenen Gasmolekülen gestreut, die Zonen 1—11 werden also aufgeladen. Diese Meßwerte lassen sich so umrechnen, daß sie eine Aussage darüber machen,

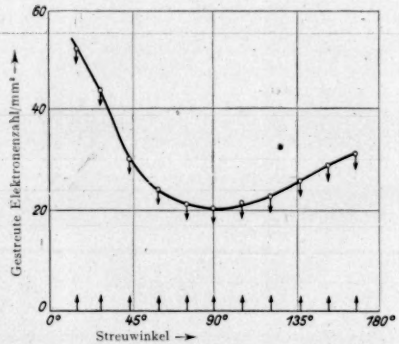


Fig. 3. Diagramm für die Darstellung der Meßergebnisse.

wieviel Elektronen ein Molekül pro Sekunde in einer bestimmten Richtung auf einen mm² Oberfläche der um dieses Molekül in 30 mm Abstand gelegten Kugel streut[1]). Zur Durchführung einer solchen Umrechnung müssen wir nicht allein die Intensität des Elektronenstrahls, den Gasdruck, die Größe der Kapazitäten der Käfige usw. kennen, sondern wir müssen vor allem auch die geometrischen Verhältnisse der Apparatur (d. h. vor allem die endliche und für die einzelnen Winkel verschiedene Länge der Streustrecke sowie die zu den einzelnen Zonen gehörigen Winkelbereiche) in der Umrechnung entsprechend berücksichtigen. Sind alle diese Umrechnungen durchgeführt[1]), so können wir die Ergebnisse nach Fig. 3 folgendermaßen darstellen:

Als Abszisse ist der Streuwinkel gegen die positive Strahlrichtung aufgetragen. Wir erhalten für je eine der 11 Auffangzonen unserer Apparatur je einen „mittleren" Streuwinkel, im

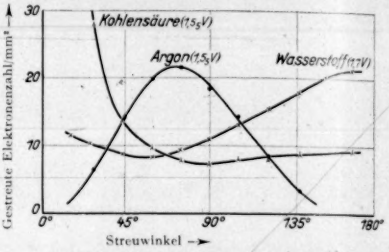


Fig. 4. Winkelverteilung bei gleicher Elektronengeschwindigkeit in verschiedenen Gasen.

ganzen also elf, die, wie Fig. 3 zeigt, in annähernd gleichen Abständen über den gesamten Abszissenbereich verteilt sind (Pfeile auf der Abszissenachse).

Als Ordinate wird über diesen Winkeln diejenige Elektronenmenge aufgetragen, die von einem Molekül im Mittelpunkt der 30 mm-Kugel

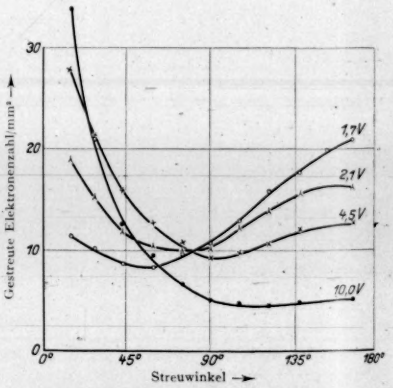


Fig. 5. Winkelverteilungen in **Wasserstoff** bei verschiedener Elektronengeschwindigkeit.

pro Sekunde auf 1 mm² der Kugeloberfläche gestreut wird (oo). Die Dichte des Elektronenstroms ist hierbei, um anschauliche Zahlenwerte zu er-

1) Es handelt sich hierbei um ein ähnliches Problem wie die Reduktion auf die Spaltbreite Null bei spektroskopischen Untersuchungen. Es müßten sich deshalb die von C. Runge für den letztgenannten Fall durchgeführten Rechnungen prinzipiell auch auf die obige Umrechnung anwenden lassen, worauf uns Herr v. Laue freundlicherweise aufmerksam gemacht hat. Wir haben in unserer Arbeit ein graphisches Verfahren zur Umrechnung benutzt, das ganz den speziellen geometrischen Bedingungen des hier vorliegenden Falles angepaßt war (vgl. auch diese Seite Anmerkung, Spalte 2).

1) Alle Einzelheiten dieser in der Hauptsache graphischen Umrechnung werden in einer ausführlichen Veröffentlichung in den Ann. d. Phys. gegeben, die demnächst erscheint.

halten, zu 10^{20} Elektronen pro Quadratzentimeter und Sekunde angenommen. Die sich ergebende Kurve (—) ist die gesuchte Winkelverteilung. *In genau gleicher Weise sind alle folgenden Figuren gezeichnet, so daß Abszisse und Ordinate nicht mehr besonders erklärt zu werden brauchen.*

Die Winkelverteilungsmessungen wurden für 6 Gase durchgeführt: Helium, Neon, Argon, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure. Im folgenden sollen nur einige Beispiele herausgegriffen werden. Fig. 4 gibt Winkelverteilungen in verschiedenen Gasen bei *gleicher Elektronengeschwindigkeit*. Die einzelnen Gase verhalten sich bei dieser Geschwindigkeit durchaus individuell: während in Kohlensäure kleine Streuwinkel stark bevorzugt werden, wird in Wasserstoff gerade besonders stark nach rückwärts gestreut; in Argon werden Elektronen dieser Geschwindigkeit praktisch nur senkrecht zur Strahlrichtung gestreut.

Als zweites Beispiel zeigt Fig. 5 Winkelverteilungen bei verschiedener Elektronengeschwindigkeit in *Wasserstoff*. Bei höheren Elektronengeschwindigkeiten (10 Volt-Kurve) werden kleine Streuwinkel stark bevorzugt. Diese ganz allgemein auftretende Erscheinung ist durchaus

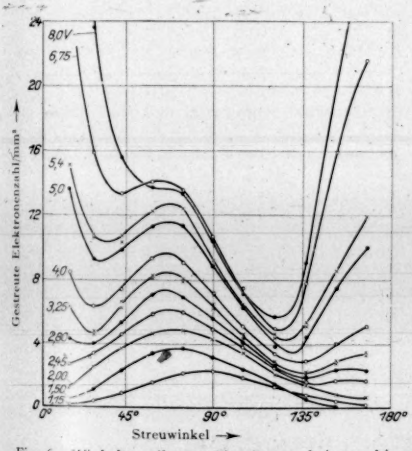


Fig. 6. Winkelverteilungen in **Argon** bei verschiedener Elektronengeschwindigkeit.

plausibel: mit wachsender Elektronengeschwindigkeit, d. h. mit größer werdender Energie der Teilchen werden Ablenkungen unter großen Winkeln immer unwahrscheinlicher. Mit kleiner werdender Geschwindigkeit wird dann die Streuung unter kleinen Winkeln immer schwächer und die Streuung unter großen Winkeln wächst. So werden z. B. bei 2,1 Volt schon etwa gleichviel Elektronen nach vorwärts und nach rückwärts gestreut. Bei 1,7 Volt werden schließlich doppelt soviel Elektronen in die rückwärtige Kugelhälfte gestreut wie in die vordere Kugelhälfte. Diese Erscheinung der bevorzugten Rückwärtsstreuung

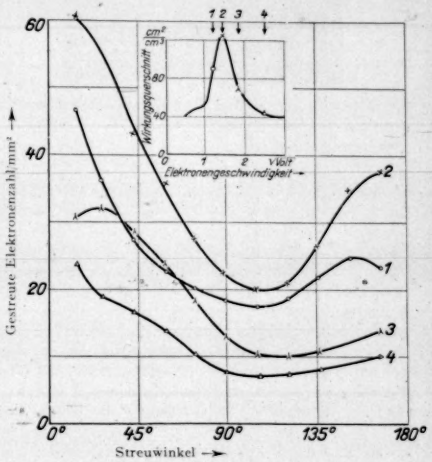


Fig. 7. Kein Zusammenhang zwischen der Form der Winkelverteilungskurven und der Größe des Wirkungsquerschnitts.

bei kleinsten Elektronengeschwindigkeiten ist durchaus nicht etwa ein Einzelfall. Das Gas Kohlenoxyd z. B. zeigt dasselbe Verhalten in mindestens ebenso ausgeprägter Form. Als drittes Beispiel gibt Fig. 6 die Abhängigkeit der Winkelverteilung von der Elektronengeschwindigkeit in *Argon*. Mit Ausnahme der beiden obersten Kurven, die sich überschneiden, wird die Kurvenhöhe mit kleiner werdender Elektronengeschwindigkeit in gleichmäßiger Reihenfolge kleiner entsprechend dem Wirkungsquerschnitt. Die Erscheinungen in Argon sind sehr ausgeprägt: Bei hohen Elektronengeschwindigkeiten werden bei der Streuung vor allem kleine und daneben auch besonders große Streuwinkel bevorzugt, dazwischen liegt ein Maximum der Streuung bei etwa 70°. Mit abnehmender Elektronengeschwindigkeit nimmt auch die Streuung unter kleinen und unter großen Winkeln immer mehr ab. Dadurch tritt das mittlere Maximum der Streuung immer stärker hervor, so daß es bei der kleinsten hier untersuchten Elektronengeschwindigkeit allein übrigbleibt.

Es soll jetzt die eingangs erwähnte Frage nach Zusammenhängen zwischen der *Form* der Winkel-

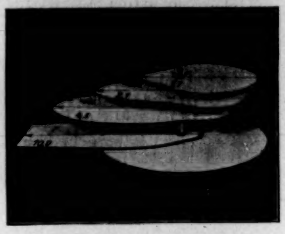


Fig. 8a. Modell der Elektronenstreuung am **Wasserstoff**molekül.

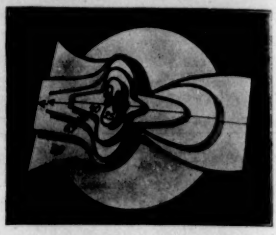


Fig. 8b. Modell der Elektronenstreuung am **Argon**molekül.

(Die Zahlen auf den einzelnen Flächen geben die Geschwindigkeit der gestreuten Elektronen in Volt an.)

verteilungskurven und der Größe des Wirkungsquerschnitts[1]) beantwortet werden: *Wir haben bisher bei keinem der untersuchten Gase irgendwelche klaren Zusammenhänge finden können.* Ein Einfluß wäre besonders da zu erwarten, wo die Größe des Wirkungsquerschnitts innerhalb kleiner Geschwindigkeitsbereiche sehr verschiedene Werte annimmt, d. h. im Gebiet spitzer Wirkungsquerschnittmaxima. Eins der ausgeprägtesten Maxima dieser Art, die wir bisher kennen, zeigt das Gas Kohlenoxyd (Fig. 7, kleines Diagramm, Mitte oben). Wir haben bei den dort eingezeichneten vier Geschwindigkeiten 1, 2, 3, 4 die Winkelverteilungen gemessen und sie im großen Diagramm, mit den entsprechenden Ziffern versehen, wiedergegeben. Man kann wohl sagen, daß die Formänderung der Kurven (wenn man überhaupt von einer Formänderung sprechen will) *keinen* Zusammenhang mit dem Wirkungsquerschnitt zeigt. Dasselbe läßt sich in ähnlicher Weise auch an anderen Gasen demonstrieren.

Aus Gründen der Einfachheit und der besseren Übersichtlichkeit wurde bei der Darstellung aller dieser Versuchsergebnisse ein Diagramm mit rechtwinkligen Koordinaten benutzt. An sich bietet natürlich ein Diagramm mit Polarkoordinaten gerade für dieses Problem größere Anschaulichkeit. Es wurden deshalb die beiden in Fig. 8 in der Photographie wiedergegebenen Modelle gebaut. Man denke sich in Fig. 8a ein Wasserstoffmolekül im Schnittpunkt der Achse mit einer der Flächen in einem Elektronenstrom, der in Richtung des Pfeiles läuft. Die Zahl der von diesem Molekül gestreuten Elektronen nach jeder Richtung wird dann durch die Länge des Radiusvektors vom Mittelpunkt bis zum Rand der Fläche gegeben. Eine allseitige gleichmäßige Streuung wäre in dieser Darstellung also ein Kreis, der zum Vergleich in beiden Modellen unten angebracht ist. Jede der darüberliegenden Flächen gehört nun einer bestimmten Elektronengeschwindigkeit zu, in der Weise, daß die Geschwindigkeit bei der untersten Fläche etwa 10 Volt, bei der obersten etwa 1 Volt beträgt. An Hand dieser Modelle läßt sich die Fortentwicklung der Form der Winkelverteilung mit der Elektronengeschwindigkeit anschaulich verfolgen.

1) Diese Frage darf nicht verwechselt werden mit der nach den Zusammenhängen, die naturgemäß zwischen der gestreuten Gesamtmenge und dem Wirkungsquerschnitt für die betr. Geschwindigkeit bestehen. Diese Zusammenhänge sind aus Fig. 6 direkt ersichtlich, wo sich der allgemeine Gang des Wirkungsquerschnitts aus der allgemeinen Höhe der Winkelverteilungskurven folgern und unter Berücksichtigung gewisser geometrischer Bedingungen auch quantitativ ausrechnen läßt.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Chemische Valenz und die Eigenschaften der Spektral-Terme.

Von Adolfo T. Williams.

1. Allgemeine Betrachtungen.

In dieser Mitteilung möchten wir einige bereits veröffentlichte (1) Resultate vervollständigen, die sich mit zwei verschiedenen Ansichten über das Problem der Beziehung zwischen der chemischen Valenz und den spektralen Eigenschaften der Atome beschäftigen.

Die erste Erklärungsweise des Problems bezieht sich auf die Gültigkeit der Beziehung

$$V = R \pm 1 \qquad (1)$$

(V = Valenz; R = Multiplizität).

wenn es sich sowohl um die heteropolaren Valenzen, wobei die Vereinigung der Atome auf Grund der elektrostatischen Anziehung (Kossel) stattfindet, als auch um die homöopolaren Valenzen handelt, bei welchen die Vereinigung durch Kompensation der Elektronendralle (Lewis-London) zu erklären ist.

Die zweite Erklärung des Problems ist diejenige, die sich auf das Studium der Veränderlichkeit der Valenz einer Untergruppe in den Atomen in Abhängigkeit von dem numerischen Wert der Trennungen der Spektralterme bezieht.

Wir haben einen Teil unserer seitherigen Schlußfolgerungen abgeändert, besonders den Teil, der sich auf die Feststellung einer Hypothese bezüglich der Elemente, die gerade oder ungerade Valenzen zeigen, bezieht. Diese Hypothese sollte gestatten eine Beziehung zwischen der Änderung gerader oder ungerader Multiplizitäten und der Gleichung $V = R \pm 1$ zu finden. Genannte Hypothese wurde auf den besonderen Fall der Zweiwertigkeit des Kupfers angewendet.

2. Die Multiplizität und die Valenz.

In unserer früheren Mitteilung gelangten wir zur Beziehung (1); wenn wir aber die weiter unten angeführte Hypothese zur Anwendung bringen, gelangen wir zu der Folgerung, daß die von London und Heitler gefundene Beziehung

$$V = R - 1 \qquad (2)$$

für alle Fälle gilt, möge es sich um heteropolare oder homöopolare Valenzen handeln.

Die Multiplizität ist:

$$R = n + 1, \qquad (3)$$

wobei n die Elektronenzahl ist, die ihre Dralle unausgeglichen enthalten und welche die einzigen sind, die sowohl ihre Dralle ausgleichen könnten mit nicht ausgeglichenen Elektronen anderer Atome, als auch das zugehörige Atom verlassen könnten, indem sie es somit ionisieren, so daß sich letzteres nunmehr mit einem anderen Ion entgegengesetzten Vorzeichens heteropolar vereinigen könnte, wobei letzteres Ion die erwähnten Elektronen einfängt.

Man hat also die Beziehung:

$$V_p + V_h = R - 1, \qquad (4)$$

wobei V_p die heteropolare und Vh die monopolare Valenz bedeutet.

3. Die Valenz in Abhängigkeit von den Eigentümlichkeiten der Spektralterme.

1. Einleitung. Im folgenden prüfen wir für verschiedene Elemente des periodischen Systems (1. und 2. Kolonne und einige Untergruppen der übrigen Kolonnen) nicht allein die Beziehung zwischen der Wertigkeit und der spektralen Multiplizität, sondern auch die Abhängigkeit, welche — innerhalb einer Untergruppe von Elementen — zwischen der Änderung der Valenz und derjenigen der numerischen Differenzen zwischen den Grundspektraltermen eines jeden Atoms besteht.

2. Kolonne 1. Für die Alkalien, die ein einziges Außenelektron enthalten, gilt stets:

$$V_p + V_h = R - 1 = 1. \qquad (5)$$

Das Gleiche gilt für das Silber.

Kupfer und Gold verhalten sich so, daß für ersteres die Valenzen 1 und 2 und für letzteres die Valenzen 1, 2 und 3 in Frage kommen. Die Wertigkeit 1 bei diesen Elementen ist durch die Beziehung (6) erklärt. Für die Dreiwertigkeit erhält man die folgende Tabelle:

Tabelle I.

Dralle		R	Konfiguration
Kompensiert $l = 2$	Nicht-kompensiert $l = 0, 1, 2$		
⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅	↑ ↑ ↑	4	$d^5 s^2 p$
	↑ ↑ ↑	4	$d^5 s\ p\ d$

und daraus folgt:

$$V_p + V_h = R - 1 = 3. \qquad (6)$$

Um die Zweiwertigkeit zu erklären, kann man nicht die Beziehungen (5) und (6) anwenden, da sie sich nur auf ungerade Valenzen beziehen. Wenn man aber bedenkt, daß die Kupfersalze sehr hygroskopisch und daß das Ion Cu^{++} acht kompensierte Elektronendralle d hat und nur einen nichtkompensierten, was eine homöopolare Valenz zur Folge hätte, die die Ursache für die große Affinität der Kupfersalze zum Wasser sein würde, so könnte man die Beziehung (6) zur Anwendung bringen.

Ein weiterer Beweis für die genannte Hypothese besteht in der Tatsache, daß die Zahl der Molekeln H_2O, die am festesten an die Kupfersalze gebunden sind, nur eins ist.

Indem man die Veränderlichkeit der Valenz unter dem Gesichtspunkte ihrer Abhängigkeit von den numerischen Werten der Spektralterme betrachtet, kann man zur Aufstellung der Tab. II schreiten.

Das Silber, das keine tiefen Terme ^2D hat, zeigt eine einzige Valenz; das Kupfer, welches bereits der Beziehung $(^2D_2 - {}^2D_3) = 2042{,}9\ \mathrm{cm}^{-1}$ entspricht, hat die Valenzen 1 und 2 und schließlich das Gold, für das die Gleichung $^2D_2 - {}^2D_3 = 12274{,}0\ \mathrm{cm}^{-1}$ gilt, weist die Valenzen 1, 2 und 3 auf.

Tabelle II.

Konfiguration	Terme	Elemente und Valenzen		
		Cu (1 und 2)	*Ag* (1)	*Au* (1, 2 und 3)
		cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
$d^{10}s$	$^2S_1$	0,0	0,0	0,0
d^9s^2	$^2D_3$	11202,5	—	9160,8
d^9s^2	$^2D_2$	13245,4	—	21434,8
$d^{10}p$	$^2P_1$	30535,2	29552,3	37358,6

3. Kolonne 2. Für diese Elemente hat man die Multiplizitäten 1 und 3 in Übereinstimmung mit den Elektronenkonfigurationen. Es besteht also die Gleichung: $V_p + V_h = R - 1 = 0$ und 2, was mit der Erfahrung übereinstimmt, daß diese Elemente nur zweiwertig sind.

Im Falle des Quecksilbers, welches nach einigen Autoren nur einwertig ist, kann man zulassen, daß die Molekel doppelt ist, so daß man folgende Beziehung erhielte:

$$\begin{bmatrix} Hg \\ \downarrow\uparrow \\ Hg \end{bmatrix}^{++} \begin{bmatrix} Cl \\ \downarrow\uparrow \\ Cl \end{bmatrix}^{--} \qquad \begin{matrix} Hg\uparrow\downarrow Cl \\ \uparrow\downarrow \\ Hg\uparrow\downarrow Cl \end{matrix}$$

Cl_2Hg_2 (heteropolar) Cl_2Hg_2 (homöopolar)

4. Kolonne 3. 1. Untergruppe. In Übereinstimmung mit der Tab. III sind die Valenzen 1 und 3, wobei es sich um homöopolare oder heteropolare handeln kann.

Tabelle III.

Drall $l = 0, 1$	R	Konfiguration
$\downarrow\uparrow\ \downarrow$ $\uparrow\ \uparrow\uparrow$	2 4	s^2p sp^2

Es bleibt also nur noch die Valenz 2 zu erklären, die die Elemente *Ga* und *In* aufweisen. Wir müßten zu einer der für das Kupfer aufgestellten ähnlichen Hypothese gelangen.

Hinsichtlich der Abhängigkeit der Valenzänderung mit dem numerischen Wert der Spektralterme, bestehen die folgenden Werte, die bereits früher mitgeteilt wurden.

Tabelle IV.

Elemente	$^2P_2 - {}^2P_1$	Valenz	Bemerkungen
B	$< 112{,}0\ cm^{-1}$	**3**	
Al	$112{,}0\ cm^{-1}$	**3**	
Ga	$826{,}0\ cm^{-1}$	2 und 3	Übergangs-
In	$2212{,}6\ cm^{-1}$	1,2 und 3	elemente
Tl	$7792{,}7\ cm^{-1}$	**1** und 3	

Bor und Aluminium haben 3 als einzige Valenz. Das Thallium weist in seinen Verbindungen als stabilste die Einwertigkeit auf. Es bestehen zwei Übergangselemente, *Ga* und *In*, deren zweiwertige Verbindungen nicht stabil sind, was auch mit der Theorie übereinstimmt.

Für den Fall des Scandiums und die Gruppe der seltenen Erden gilt im allgemeinen die Dreiwertigkeit, wenn es auch einige Ausnahmen gibt, die im folgenden zusammengestellt sind: *La*: $V = \mathbf{5}$; *Ce*: $V = \mathbf{4}$; *Pr*: $V = 4$; *Sm*: $V = \mathbf{2}$; *Er*: $V = \mathbf{2}$ und *Tb*: $V = 4$ (2).

Gemäß der Hypothese über die Ausgleichung der Dralle der seltenen Erden, sollten diese abwechselnd gerade und ungerade Valenzen haben, je nach der entsprechenden geraden oder ungeraden Atomnummer, so daß die Elektronen, die sich in der Bahn $4f$ befinden in gerader Zahl sind, wenn Z ungerade ist und sich somit unter sich vollständig oder teilweise ausgleichen können. Im vorhergehenden Absatz wurden die Valenzen, welche die Theorie zuläßt, dick gedruckt angegeben.

5. Kolonne 4, 1. Untergruppe. Für die Untergruppe des Kohlenstoffes bestehen je nach der Kompensierung der Dralle die Valenzen 0, 2 und 4.

Die Sonderstellung, welche diese Untergruppe aufweist, ist, daß die Valenz 4, die wichtigste des Kohlenstoffes und die einzige des Siliziums, diesen Charakter verliert bis bei dem Element *Pb* die Hauptvalenz zwei und die Nebenvalenz 4 ist.

Es besteht ganz offenbar eine klare Abhängigkeit der numerischen Werte der Differenzen der Grundspektralterme der Spektren dieser Untergruppe von der Valenz, was die Tab. V darstellt.

Tabelle V.

Terme	Elemente und Valenzen				
	C: 2 und **4**	*Si*: **4**	*Ga*: 2 und **4**	*Sn*: 2 und **4**	*Pb*: **2** und 4
$^3P_0$	$0{,}0\ cm^{-1}$	$0{,}0\ cm^{-1}$	$0{,}0\ cm^{-1}$	$0{,}0\ cm^{-1}$	$0{,}0\ cm^{-1}$
$^3P_1$	$15{,}0\ cm^{-1}$	$77{,}0\ cm^{-1}$	$557{,}0\ cm^{-1}$	$1692{,}0\ cm^{-1}$	$7817{,}0\ cm^{-1}$
$^3P_2$	$42{,}0\ cm^{-1}$	$224{,}0\ cm^{-1}$	$1409{,}0\ cm^{-1}$	$3428{,}0\ cm^{-1}$	$10648{,}0\ cm^{-1}$
$^1D_2$	$9038{,}0\ cm^{-1}$	$6300{,}0\ cm^{-1}$	$7125{,}0\ cm^{-1}$	$8613{,}0\ cm^{-1}$	$21456{,}0\ cm^{-1}$
$^1S_0$	$20490{,}0\ cm^{-1}$	$15395{,}0\ cm^{-1}$	$16367{,}0\ cm^{-1}$	$17163{,}0\ cm^{-1}$	$29454{,}0\ cm^{-1}$

Die Fig. 1 zeigt die Variation der Spektralterme in Abhängigkeit von der Atomnummer für die Elemente der Untergruppe des Aluminiums (○ und ausgezogene Linien) und für die Elemente dieser Untergruppe (○ und gestrichelte Linie). Man beobachtet, daß beide Untergruppen die gleiche Charakteristik aufweisen, was bedeutet,

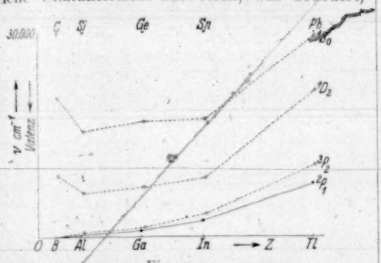
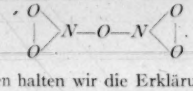


Fig. 1.

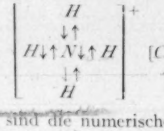
daß die Wertigkeit abnimmt, wenn die Abweichung der Terme vom Grundterm, dem der Wert Null zugeordnet sein soll, zunimmt. Insonderheit besteht in der zweiten Untergruppe ein ausgesprochenes Minimum beim Silizium, was den Differenzen $^3P_0 - {}^1D_2$ und $^3P_0 - {}^1S_0$ entspricht. Außerdem nehmen diese Differenzen zu, je stabiler die zweiwertigen Verbindungen sind, d. h. wenn die Valenz abnimmt.

6. Kolonne 5, 1. Untergruppe. Die möglichen Valenzen sind 1, 3 und 5. Die wirklichen Valenzen sind 3 und 5 für alle Elemente dieser Untergruppe, trotz der Meinung von London, daß für den Stickstoff allein die homöopolare Valenz 3 sei; bekanntlich ist bei N_2O_5 der Stickstoff fünfwertig. Es ist nicht möglich, folgende Formel für den genannten Körper zuzulassen:



Dagegen halten wir die Erklärung Londons für richtig, die er für die Fünfwertigkeit im Falle des $Cl(NH_4)$ gibt, da sie nichts anderes darstellt, als die Anwendung der Gleichung (4), wonach ist: $V_p + V_h = 1 + 4 = 5$.

Diese Beziehung entspricht dem folgenden Schema.



Außerdem sind die numerischen Differenzen zwischen den Grundspektraltermen von der gleichen Ordnung für die Elemente der Untergruppe, mit der wir uns beschäftigen. Dies geht aus der Tab. VI hervor.

Tabelle VI.

Elemente	Grundterme		
	$^4S_{\frac{3}{2}}$	$^2D_{\frac{5}{2}}$	$^2P_{\frac{1}{2}}$
N	0,0 cm^{-1}	20090,0 cm^{-1}	29702,0 cm^{-1}
P	0,0 cm^{-1}	11483,9 cm^{-1}	18846,1 cm^{-1}
As	0,0 cm^{-1}	10596,3 cm^{-1}	18190,1 cm^{-1}
Sb	0,0 cm^{-1}	8511,9 cm^{-1}	16394,4 cm^{-1}
Bi	0,0 cm^{-1}	11418,3 cm^{-1}	21659,0 cm^{-1}

Diese Tatsache erklärt auch, daß die Valenzen die gleichen sein müssen in Übereinstimmung mit der Schlußfolgerung, die wir weiter unten anführen werden. Die Fig. 2 (ausgezogene Linien), welche die Resultate der Tab. VI graphisch darstellt, zeigt ein Minimum beim Element *Sb*, das aber nicht die Bedeutung des entsprechenden Minimums beim *Si* hat und außerdem nur schwach angedeutet ist.

7. Kolonne 6. Untergruppe des *O*. Die möglichen Valenzen sind 0, 2, 4 und 6. Die wirklichen Valenzen sind 2, 4 und 6, für *S*, *Se* und *Te*. Der Sauerstoff kann nach London nicht vierwertig sein, weil er keine Elektronen enthält, für welche $l = 2$ ist. Demnach kann er nur zweiwertig sein. Diese Schlußfolgerung ist richtig, weil die Verbindungen des vierwertigen Sauerstoff sehr unstabil sind.

Nach Mc Lennan und M. F. Crawford (3) sind die Werte der Grundterme der Spektren dieser Untergruppe in der Tab. VII zusammengestellt.

Bei diesen Elementen scheint die Existenz der Vier- und Sechswertigkeit von der Verminde-

Tabelle VII.

Terme	Elemente und Valenzen			
	O: 2	*S*: 2, 4 und 6	*Se*: 2, 4 und 6	*Te*: 2, 4 und 6
$^3P_2$	0,0 cm^{-1}	0,0 cm^{-1}	0,0 cm^{-1}	0,0 cm^{-1}
$^3P_1$	67,0 cm^{-1}	398,0 cm^{-1}	1991,0 cm^{-1}	4707,0 cm^{-1}
$^3P_0$	225,0 cm^{-1}	572,0 cm^{-1}	2535,0 cm^{-1}	4751,0 cm^{-1}
$^1D_2$	10587,0 cm^{-1}	9523,0 cm^{-1}	9576,0 cm^{-1}	10559,0 cm^{-1}
$^1S_0$	28512,0 cm^{-1}	25723,0 cm^{-1}	23370,0 cm^{-1}	23199,0 cm^{-1}

Tabelle VIII.

Terme		F	Cl	Br
s^2p^5	$^2P_2$	0,0 cm^{-1}	0,0 cm^{-1}	0,0 cm^{-1}
	$^2P_1$	407,0 cm^{-1}	881,0 cm^{-1}	3685,0 cm^{-1}
s^2p^4s	$^4P_1$	102847,0 cm^{-1}	72823,0 cm^{-1}	66877,0 cm^{-1}
	...	.....	.....	.....
	$^2P_1$	105063,0 cm^{-1}	74861,0 cm^{-1}	68963,0 cm^{-1}

rung der Differenz $^3P_2 - {}^1S_0$ abzuhängen, da dieser Wert beim Sauerstoff, dessen Vierwertigkeit unstabil ist und dessen Sechswertigkeit nicht bekannt ist, ein Maximum aufweist.

In der Fig. 2 sind die Werte der Tab. VII mit gestrichelten Linien und o dargestellt.

8. Kolonne 7. Untergruppe der Halogene. Hier sind die Valenzen 1, 3, 5 und 7 möglich. Die wirklichen Valenzen sind die folgenden:

F: 1
Cl und I: 1, 3, 5 und 7
Br: 1, 3 und 5.

Brom hat nicht die Valenz 7, weil die Perbromsäure nicht bekannt ist. Dagegen bestehen die Perchlor- und Periodsäuren. Fluor ist immer

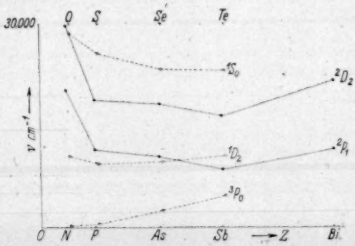


Fig. 2.

einwertig, was mit der bereits erwähnten Hypothese Londons übereinstimmt, wonach die Einwertigkeit dieses Elementes dem Fehlen von Elektronen, für die $l = 2$ ist, zuzuschreiben ist.

Die numerischen Werte der Spektralterme des F (4), des Cl (5) und des Br (6) sind in der Tab. VIII zusammengestellt, wobei dem Fundamentalterm der Wert Null zugeordnet ist.

Die Veränderlichkeit der Valenz in dieser Untergruppe zeigt folgende Eigentümlichkeiten hinsichtlich des numerischen Wertes der Spektralterme.

a) Beim Fluor, das nur einwertig ist, ist die Differenz zwischen den Fundamentaltermen (mit der Konfiguration s^2p^5) und denjenigen, die ihren Ursprung in der energetisch folgenden Konfiguration $(nsnp^4(n+1)s)$ haben, sehr groß, was möglicherweise eine der Ursachen der Einwertigkeit dieses Elementes ist.

b) Bei den anderen Elementen Cl und Br beobachtet man, daß die Differenz zwischen den Fundamentaltermen in dem Maße wie die Valenz zunimmt, oder besser gesagt, komplizierter wird. Der numerische Wert der Terme der Konfiguration $ns^2np^4(n+1)s$ seinerseits nimmt ab mit steigender Valenz der Elemente, wobei der Fundamentalwert mit o angenommen ist. Soweit man die Spektralstruktur der Halogene kennt, kann man die Tatsache, daß das Brom nicht die Valenz 7 besitzt, mit dieser Erscheinung nicht erklären.

Möglicherweise könnte man die Erklärung dieser Tatsache finden, wenn man die Spektralstruktur des Jodes kennen würde und irgendeine Anomalie in den numerischen Werten der Spektralterme des genannten Elementes festgestellt werden könnte. In Übereinstimmung mit dem bereits Gesagten könnte es sich dabei nur um eine Kontrolle der folgenden Bedingungen handeln:

$$(^2P_2 - {}^2P_1)_{Cl} < (^2P_2 - {}^2P_1)_{Br} > (^2P_2 - {}^2P_1)_I$$

und

$$\left[{}^2P_2 - \begin{vmatrix}{}^4P_1\\{}^2P_1\end{vmatrix}\right]_{Cl} > \left[{}^2P_2 - \begin{vmatrix}{}^4P_1\\{}^2P_1\end{vmatrix}\right]_{Br} < \left[{}^2P_2 - \begin{vmatrix}{}^4P_1\\{}^2P_1\end{vmatrix}\right]_I.$$

Danach hätte man eine Unregelmäßigkeit für das Brom, ähnlich derjenigen, die bereits beim Si angeführt wurde, zu erwarten.

4. Schlußfolgerungen.

1. Die Beziehung $V_p + V_k = R - 1$, ist streng erfüllt für alle Valenzen, sowohl heterowie homöopolare für die Elemente, die in dieser Arbeit betrachtet wurden. Es handelt sich dabei um die 1. und 2. Kolonne, Untergruppen des Al, des C, des N, des O und der Halogene. 2. Es scheint eine Beziehung zwischen den numerischen Differenzen der Spektralterme und der Änderung der Valenz für bestimmte Gruppen von Elementen zu bestehen, deren Elektronenkonfigurationen analog sind.

Diese Beziehung, die zuerst von Narayan und Rão für die Elemente der Untergruppe des Aluminiums angegeben wurde, ist von uns auf die Untergruppen des C, des N, des O, der Halogene und des Cu ausgedehnt worden. Es

wurden interessante Beziehungen besonders bei den Untergruppen des C, des N und des Cu festgestellt.

Literaturangaben.

1) A. T. Williams, Contribución al Estudio de las Ciencias, Serie matemático-física **4**, 243, 1928 und **5**, 181, 1929; Journ. Chim. Phys. **25**, 722, 1928; Comptes Rendus **189**, 1075, 1929 und Physik. Zeitschr. **31**, 367, 1930; A. T. Williams und R. Grinfeld, Contribución al Estudio de las Ciencias, Serie matemático-física **5**, 137, 1929 und Temas de Química **2**, 269, 1929.
2) G. v. Hevesy, Die seltenen Erden vom Standpunkte des Atombaues, S. 74. Berlin 1927.
3) J. C. Mc Lennan und M. F. Crawford, Nature **124**, 874, 1929.
4) H. Dingle, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 411, 1928.
5) C. C. Kiess und T. L. de Bruin, B. of S. J. of Research **2**, 1125, 1929.
6) C. C. Kiess und T. L. de Bruin, B. of S. J. of Research **4**, 680, 1930.

La Plata, Instituto de Física de la Universidad, 8. Juni 1931.

(Eingegangen 1. Juli 1931.)

BESPRECHUNGEN.

W. Heisenberg, Die physikalischen Prinzipien der Quantentheorie. 8°. VIII u. 117 S., mit 22 Abb. im Text. Leipzig 1930. S. Hirzel. Brosch. RM 7.—, geb. RM 8.50.

In dem vorliegenden Buch ist der Hauptwert auf die Darstellung der prinzipiellen Grundlagen der neuen Quantentheorie gelegt. Einer kurzen Übersicht über die für diese Prinzipien wichtigsten experimentellen Grundlagen folgt eine eingehende Diskussion und Kritik der Partikel- und Wellenvorstellung. Dabei wird die Kritik der Partikelbilder vom Standpunkt der Wellenvorstellung, diejenige der Wellenbilder von demjenigen der Partikelvorstellung an speziellen charakteristischen Versuchsanordnungen durchgeführt. Es wird gezeigt, wie die Grenzen der Brauchbarkeit der beiden Bilder mit den „Unbestimmheitsrelationen" zusammenhängen, und wie für die Ableitung dieser Relationen die gleichzeitige Benutzung der beiden Bilder charakteristisch ist. Hierauf wird die statistische Deutung der Quantentheorie besprochen und dargelegt, wie die Tatsache, daß eine scharfe Formulierung des Kausalgesetzes für die an einem physikalischen System beobachtbaren Erscheinungen in der Quantentheorie nicht möglich ist, mit der notwendigerweise vorzunehmenden Trennung zwischen System und Beobachter (Meßapparat) und der zwischen diesen beiden Teilen bestehenden Wechselwirkung zusammenhängt. Da die Wechselwirkung zwischen System und Meßapparat nicht beliebig klein gemacht werden kann und bis zu einem gewissen Grade unbestimmt bleibt, so schließen sich raumzeitliche Beschreibung eines Vorgangs im System und Gültigkeit des klassischen Kausalitätsgesetzes für die am System zu beobachtenden Erscheinungen gegenseitig bis zu einem gewissen Grade aus (Bohrs Begriff der Komplementarität). — Die neuen Vorstellungen sind dem menschlichen Denken noch nicht gewohnt; sie werden es erst, wie stets in solchen Fällen, durch die häufig geübte Anwendung an konkreten Fällen. Dementsprechend folgt den allgemeinen Überlegungen eine Diskussion einer Reihe wichtiger Experimente vom Standpunkte der Quantentheorie. Alle diese Überlegungen und Diskussionen werden zunächst mit möglichst elementaren mathematischen Hilfsmitteln durchgeführt. Den Schluß des Buches bildet ein sehr übersichtliches Kapitel über den mathematischen Apparat der Quantentheorie.

Das Buch, welches der Referent leider erst etwa ein Jahr nach Erscheinen zur Besprechung erhielt, hat inzwischen bereits sehr zur Verbreitung des Verständnisses der physikalischen Grundlagen der neuen Quantentheorie beigetragen. Es erscheint dem Referenten besonders erfreulich, daß mit diesem Buche eine Darstellung von berufenster Feder existiert, in welchem die physikalischen — und philosophischen — Grundlagen und Gedanken, und nicht der mathematische Formalismus an der Spitze stehen. Diese Art der Darstellung erleichtert das Verständnis des allgemeinen mathematischen Formalismus der Theorie und seiner Bedeutung sehr wesentlich. Erfreulich ist auch der geringe Umfang des Buches.

Die Grenzen für das Buch sind durch den augenblicklichen Stand (1930) der Theorie gegeben. Dementsprechend sind die Schwierigkeiten, welche der Erfüllung der Forderung nach Vereinbarkeit der Prinzipien der Quantentheorie und der Relativitätstheorie entgegenstehen, nur gestreift. Es hat den Anschein, als ob die Erfüllung dieser Forderung eine noch weitere Abkehr von den aus der klassischen Physik gewohnten Begriffen und Vorstellungen notwendig machen wird. E. Hückel-Stuttgart.

W. Kaufmann, Angewandte Hydromechanik. I. Band. Einführung in die Lehre vom Gleichgewicht und von der Bewegung der Flüssigkeiten. Gr.-8°. VIII u. 232 S., m. 146 Abb. Berlin 1931. J. Springer. RM 12.50, gebunden RM 14.—.

Der vorliegende Band ist der erste einer in 2 Bänden erscheinenden „Hydromechanik". Er gibt eine Einführung in die Theorie, während der 2. Band den technischen Anwendungen der Strömungslehre gewidmet sein soll.

Das Buch, das aus den Vorlesungen des Verfassers an der Technischen Hochschule Hannover entstanden ist, stellt sich zur Aufgabe, die grundlegenden Theorien und Methoden, die in der Hydrodynamik in den letzten Jahrzehnten entwickelt worden

sind, auch Lesern mit geringeren mathematischen Vorkenntnissen zu vermitteln. Diese Aufgabe ist dem Verfasser aufs beste gelungen. Die Forschungsergebnisse aus neuerer und allerneuester Zeit haben in weitem Umfang darin Aufnahme gefunden, so z. B. die experimentellen Ergebnisse des letzten Jahrzehnts über Geschwindigkeitsverteilung und Widerstandsgesetz der turbulenten Rohrströmung. Auch die theoretischen Ansätze Prandtls über den turbulenten Mischungsweg und die letzte Kármánsche Arbeit über mechanische Ähnlichkeit und Turbulenz sind bereits in knapper, dabei aber gut verständlicher Form dargestellt. Von Arbeiten aus früherer Zeit finden wir u. a. eine übersichtliche Darstellung der Grenzschichttheorie und der Stabilitätsuntersuchung der Kármánschen Wirbelstraße.

In der Anordnung des Stoffes ist eine etwas ungewöhnliche Gliederung hervorzuheben, die aus pädagogischen Rücksichten vorgenommen wurde. Der Verfasser gibt nämlich in einem einzigen Abschnitt, der „Theorie des Stromfadens" („Eindimensionale Strömung") betitelt ist, eine Behandlung reibungsloser hydraulischer Probleme und der Rohrströmung mit Reibung, wobei auch Turbulenz und Geschwindigkeitsverteilungen (!) ausführlich besprochen werden. Hier erschiene mir eine schärfere Trennung der reibungslosen und der reibenden Strömung — auch rein äußerlich — gerade für Studierende noch zweckdienlicher. Dann erst folgen in je einem besonderen Abschnitt die dreidimensionale Theorie der idealen und der zähen Flüssigkeiten.

Neben den neueren Arbeiten sind auch die Grundlagen nicht vernachlässigt, so z. B. die Navier-Stokesschen Gleichungen befriedigend abgeleitet und den funktionentheoretischen Methoden ein breiter Raum eingeräumt. Das Buch stellt somit ein abgerundetes Ganzes dar. Dabei ist trotz des Reichtums des Stoffes durch gute Gliederung eine klare Übersicht zu gewinnen, so daß das Buch für das Studium aufs beste geeignet ist.

R. Hermann.

S. Rosseland, Astrophysik auf atomtheoretischer Grundlage. (Struktur der Materie Bd. XI). 252 S., mit 25 Abb. Berlin 1931. Jul. Springer. Geh. RM 19,80, geb. RM 21,80.

Der Verfasser beabsichtigte, „den Physikern eine kurzgefaßte Einführung in die Probleme der Astrophysik zur Verfügung zu stellen", andererseits aber auch „für die Astronomen, die sich mit astrophysikalischen Anwendungen der Physik beschäftigen", eine Lücke in der astronomischen Literatur auszufüllen. Es ist das eine schwere Aufgabe, die sich vollständig wohl überhaupt nicht lösen läßt; denn es sind recht weitreichende Spezialkenntnisse, die von beiden Seiten verlangt werden müssen und es ist nicht möglich, dazu auch noch die notwendigen ziemlich umfangreichen Vorkenntnisse auf beschränktem Raum zu vermitteln. Man wird aber mit der Lösung, die der Verfasser sich zu geben bemüht hat, durchaus zufrieden sein können, wenn man sich von vornherein damit abfindet, daß die Lektüre nicht ganz leicht ist und daß so manches in recht knapper Form hat dargestellt werden müssen. Zudem wird das eben erscheinende große Handbuch der Astrophysik willkommene Gelegenheit geben, weiterzuhelfen, wie es seinerseits durch manche originalen Entwicklungen dieses Buches ergänzt werden dürfte.

Im ersten Kapitel werden die astrophysikalischen Beobachtungstatsachen kurz dargestellt. Das zweite Kapitel gibt die physikalischen Grundlagen zum Problem des Sterninneren. Die folgenden vier Kapitel beschäftigen sich dann mit den astrophysikalischen Problemen im speziellen und zwar mit der Hydrodynamik der Sterne, der Energetik und Entwicklungsgeschichte, der Physik der Sternatmosphären und endlich mit dem Problem der Gasnebel. Über die astronomischen Dinge zu urteilen, muß berufeneren Berichterstattern überlassen bleiben. Bezüglich der physikalischen Einzelheiten sei nur gesagt, daß der Verfasser es verstanden hat, ein überzeugendes Bild von dem Wirkungsbereich und den Anwendungsmöglichkeiten der modernen Atomphysik zu geben und daß auch ein Physiker, der für astrophysikalische Fragen an sich wenig Interesse hat, sehr viel Schönes und zum Teil auch Neues bei aufmerksamer Lektüre finden wird. R. Seeliger.

H. Thorade, Probleme der Wasserwellen. (Probleme der kosmischen Physik Bd. 13/14.) 219 S., mit 5 Bildern, 4 Karten und 110 Abb. auf 11 Tafeln. Hamburg 1931. Henri Grand. Geb. RM 20.—.

Die Sammlung von Monographien, in der dies schön ausgestattete Buch erschienen ist, will einerseits die Physiker für geophysikalische Probleme interessieren, andererseits den Geophysikern es erleichtern, sich die physikalischen Problemstellungen und Arbeitsmethoden dienstbar zu machen. In diesem Sinn ist es geschrieben und mit seiner Unmenge von Beobachtungsmaterial, empirischen Befunden, historischen Angaben und Literaturhinweisen, die jedoch stets zusammengehalten werden durch übergeordnete theoretische Gesichtspunkte, auch für den Physiker höchst anregend und belehrend. Der Verfasser hat seine Ausführungen im Vorwort selbst „als einen Versuch, die Kluft zwischen Beobachtung und Theorie zu überbrücken" bezeichnet. Mathematische Ausführungen, auch soweit sie nur den Grundgedanken einer Theorie vermitteln sollen, sind — dem weitgespannten Leserkreis angepaßt — mit wenigen Ausnahmen in möglichst elementarer Form gegeben, vielleicht manchmal etwas gar zu entgegenkommend gegen die Leser, denen schon ein Integral oder eine Differentialgleichung eine unübersteigbare Schranke hätte sein können.

Der Inhalt zerfällt in einen Textteil und in 11 Tafeln mit über hundert zum großen Teil sehr instruktiven Abbildungen; im Textteil werden nach einer historischen und sachlich-allgemeinen Einleitung behandelt die Oberflächenwellen (Form und Bewegung; Entstehung der Wellen durch Wind; Ausbreitung der Wellen) und die Flutwellen (Grundform der Flutwellen; Umgestaltung durch Bodenformen; Umgestaltung durch die Erddrehung; Umgestaltung durch die Reibung; Uneigentliche Flutwellen), woran sich ein ausführliches Literaturverzeichnis und die Namen- und Sachverzeichnisse schließen. Eine Reihe amtlicher und privater Stellen haben den Druck in der vorliegenden schönen Form unterstützt und haben sicher gut daran getan, das Erscheinen dieses so außerordentlich inhaltsreichen Buches zu ermöglichen.

R. Seeliger.

H. Schmidt, Einführung in die Theorie der Wellengleichung. 146 S., mit 16 Fig. Leipzig 1931. J. A. Barth. Geh. RM 11.70.

Den größten Teil des Buches nimmt die Behandlung der Wellengleichung der klassischen Physik ein, erst im letzten Kapitel wird die Schrödinger-Gleichung kurz abgeleitet und auf einige der einfachsten Beispiele angewandt. Es gehören also die Ausführungen des Verfassers, abgesehen von diesem letzten Kapitel, durchaus der klassischen mathematischen Physik an und zwar läßt sich die Art der Darstellung am besten vielleicht dahin charakterisieren, daß es nicht so sehr die Herausarbeitung allgemeinerer Gesichtspunkte als die Freude am Rechnen ist, was dem Verfasser am Herzen liegt und er dem Leser vermitteln will. An dem Beispiel der Wellengleichung wird, angewendet auf ein-, zwei- und dreidimensionale Kontinua, gezeigt, wie man die einschlägigen Eigenwertprobleme behandeln kann, wobei die formal mathematischen Entwicklungen wie gesagt durchaus im Vordergrund des Interesses stehen und manche Rechnungen wesentlich kürzer hätten gefaßt werden können. Damit soll nicht gesagt sein, daß die Bemühungen des Verfassers etwa nur für den Mathematiker von Wert sein werden. Der Physiker und Techniker wird das Buch mit Nutzen zu Rate ziehen, wenn er sich über die Möglichkeiten zur vollständigen Lösung eines der vielen hier sehr eingehend behandelten Schwingungsprobleme unterrichten will.

R. Seeliger.

Th. Pöschl, Lehrbuch der technischen Mechanik für Ingenieure und Physiker. Zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbststudium. Zweite vollständig umgearbeitete Auflage. Gr.-8°. VIII u. 318 S., mit 149 Textabb. Berlin 1930. J. Springer. RM 17.50, geb. RM 19.—.

Statik, Kinematik, Dynamik starrer Körper werden in diesem Werk, das durchaus Lehrbuchcharakter hat, behandelt. Die Darstellung ist namentlich deshalb bemerkenswert, weil sich der Autor bemüht hat, mathematische Korrektheit mit größter Anschaulichkeit zu verbinden und die Grundgedanken klar zu entwickeln. Unterstützt durch tadellose Abbildungen und sauberes Hervorheben der Hauptgleichungen ist die Behandlung, ohne breit zu sein, doch so, daß der Studierende das Buch mit bestem Erfolge zum Selbststudium verwenden kann. Zahlreiche durchgerechnete Anwendungen sind dem Text recht geschickt eingeordnet. Das Werk dürfte manchem Physiker, dem nicht die Zeit zur Verfügung steht, große Bücher über technische Mechanik durchzuarbeiten, sehr willkommen sein. Auch die Literaturübersicht am Schlusse des Bandes hat physikalischen Einschlag. Dem Referenten würde es wünschenswert erscheinen, daß der Verfasser einen nach gleichen Grundsätzen gearbeiteten Band über die Mechanik elastischer Körper folgen ließe.

H. Hörig.

Jahrbuch des Forschungsinstituts der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft. 1. Band (1928—1929). Gr.-8°. 240 S. Berlin 1930. J. Springer. Geb. RM 18.—.

Dieses Jahrbuch bezweckt, die Untersuchungen aus dem A.-E.-G.-Forschungslaboratorium zu einem Ganzen zusammenzufassen, soweit sie bereits in verschiedenen Fachzeitschriften veröffentlicht werden konnten. Es enthält Arbeiten aus folgenden Gebieten: 1. Akustik (Grundlagen des Tonfilms); 2. Elektrotechnik (Fernbetriebseinrichtungen); 3. Elektronenphysik (Elektronenbeugung); 4. und 5. Atomphysik und Atomchemie (Ramsauereffekt und Molekelbau); 6. Stoffphysik; 7. Elektrooptik (Polarisation des Kanalstrahllichtes); außerdem eine Abhandlung von C. Ramsauer über die Aufgaben der technisch-physikal. Forschungslaboratorien der Industrie. Die Originalarbeiten sind unverändert abgedruckt, jedoch mit Zusätzen und Einführungen zu den einzelnen Abschnitten versehen worden. Die Abschnitte über den Wirkungsquerschnitt kann man wohl beinahe als Monographie dieses Gebietes betrachten. Dagegen wird sich bei den Ruppschen Kanalstrahlarbeiten wohl mancher Fachphysiker vergebens nach einer kritischen Sichtung dieser Arbeiten umsehen.

R. Döpel.

E. Goldstein, Canalstrahlen. Hrsg. von E. Gehrcke (Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Heft 231). Kl.-8°. 26 S., mit 23 Abb. im Text. Leipzig 1930. Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H. Geb. RM 4.80.

Der hier vorliegende Band von Ostwalds Klassikern enthält Goldsteins Arbeiten über die Kanalstrahlen, herausgegeben von E. Gehrcke im Auftrage der Deutschen physikalischen Gesellschaft. (Der Band wurde Goldstein zu seinem 80. Geburtstage am 5. September vorigen Jahres auf dem Königsberger Naturforschertag überreicht.) Die vorliegenden sieben Arbeiten sind meist in den Verhandlungen der Deutschen physikalischen Gesellschaft erschienen zwischen 1901 und 1914, die erste, die die Entdeckung der Kanalstrahlen enthält, erschien 1886 in den Sitzungsberichten der Preuß. Ak. d. Wiss. und wurde 1898 in Wiedemanns Annalen abgedruckt, „in demselben Bande, welcher auch die epochemachenden Entdeckungen Röntgens über seine neuen Strahlen enthält; Goldsteins Arbeit steht gleich hinter derjenigen von Röntgen". Außer dieser und einigen anderen Anmerkungen findet sich am Schluß des Büchleins ein kurzer Überblick über die wissenschaftliche Entwicklung Goldsteins und die Entdeckung der Kanalstrahlen.

R. Ladenburg.

G. Förster, Untersuchungen von Basisapparaten. II. Der Brunnersche Basisapparat. III. Der Besselsche Basisapparat. Entwurf eines neuen Stangenmeßapparates. Veröffentl. des Preußischen Geodätischen Institutes. Neue Folge Nr. 105. S. 104. 28 Fig. 4°. Potsdam 1930. RM 10.40.

Es werden die Meßstangen der angegebenen Basisapparate auf ihre Konstanz und Temperaturkorrektionen eingehend untersucht und diskutiert. Das wesentliche Ergebnis ist, daß die Verwendung von Bimetallthermometern (zwei Stäbe aus verschiedenem Metall *Pt—Jr*, Messing bzw. *Fe*, *Zn*) ungeeignet ist, die richtigen Reduktionstemperaturen anzugeben. Der Versuch, den Maßstab selbst bei Prüfungen als Widerstandsthermometer zu benutzen, ist nicht in Erwägung gezogen. Der Besselsche Basisapparat genügt nicht den Anforderungen, während

der Brunnersche Basisapparat bei genauerer Berücksichtigung der richtigen Temperaturverhältnisse eine beträchtliche Meßgenauigkeit geben kann. Der Verfasser faßt seine bisherigen Erfahrungen in dem Entwurf eines neuen Stangenmeßapparates mit kleinem Temperaturkoeffizient (Nickelstahl) zusammen.
Meißer.

Handbuch der Experimentalphysik. Unter Mitwirkung von . . . ., hrsg. v. W. Wien †, Fr. Harms u. unter Mitarbeit v. H. Lenz. Bd. XI. 3. Teil. Schering, H., Elektrische Beleuchtung. Küpfmüller, K., Schwachstromtechnik. 8°. XIII, 501 S., mit 397 Abb. im Text. Leipzig 1931. Akadem. Verlagsges. m. b. H. Brosch. RM 44.—, geb. RM 46.—.

Grundgrößen und Grundgesetze der Lichtstrahlung bilden den Inhalt der ersten Abschnitte. Es folgen dann die Strahlungseigenschaften der in der Praxis gebräuchlichen Temperaturstrahler: Kohle, Platin, Osmium, Tantal und Wolfram. Hier ist ein umfangreiches Zahlenmaterial in vielen Tabellen und graphischen Darstellungen verarbeitet; in manchen Fällen hätte eine Auswahl der charakteristischen Zahlen die Übersicht gefördert. Ein weiteres Kapitel befaßt sich recht eingehend und übersichtlich mit den technischen Daten und Ausführungsformen der industriell hergestellten Glühlampen und Bogenlampen. Am Schlusse dieses Abschnittes werden — etwas recht kurz — die Glimmentladungslampen besprochen. Das letzte Kapitel behandelt die allgemeine Raumbeleuchtung, den Scheinwerfer und die Projektion.

Schwachstromtechik von Prof. Dr. K. Küpfmüller. 240 S., mit 231 Abb.

Der wesentlichste Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Telephonie. Bei der Beschreibung der Apparate werden Mikrophone und Lautsprecher ausführlich behandelt; das Material über diese Gebiete der Elektroakustik ist wegen ihrer praktischen Bedeutung in neuerer Zeit recht umfangreich geworden. Es folgt dann die Besprechung der in der Telephonie gebräuchlichen Kondensatoren, Drosseln und Transformatoren und schließlich die Fernsprechvermittlungseinrichtungen, unter besonderer Berücksichtigung des Selbstanschlußbetriebes. Bei den Übertragungseinrichtungen beschränkt sich der Verfasser auf die Leitungstelephonie; neben den Eigenschaften der Freileitungen und Kabel wird die für diese besonders entwickelte Meßtechnik dargestellt. Nach einem Kapitel über Telegraphiersysteme folgt zum Schluß ein kurzer Beitrag zu drei Sondergebieten: Fernmessung, Klangaufzeichnung und Tonfilm.

Die Darstellung ist in beiden Abhandlungen klar und anschaulich, und wird durch gute Abbildungen unterstützt. Beim zweiten Teil, der besser durch den Titel „Nachrichtentechnik" gekennzeichnet wäre, sind theoretische Ergänzungen geschickt in die Darstellung eingeordnet. — Satzfehler wie z. B. auf S. 87 müßten in einem Handbuch vermieden werden.
O. Werner.

Sir William Rowan Hamilton, Mathematical Papers. Vol. I. **Geometrical** Optics, edited for the Royal Irish Academy by A. W. Conway and J. L. Synge. Cambridge 1931. University Press. Preis sh 50/—.

In diesem ersten 534 Seiten starken Bande wird begonnen mit der Herausgabe von Hamiltons gesammelten Werken. Drei weitere Bände sollen folgen. Neben den berühmten großen Untersuchungen über geometrische Optik sind auch bisher unpublizierte Manuskripte abgedruckt. Wie die Herausgeber hervorheben, tritt infolgedessen zum erstenmal klar hervor, daß Hamilton seine Resultate von größter Allgemeinheit selbst erst erreicht hat, indem er von einfachen Beispielen ausging und sich an diesen Beispielen höher hinaufarbeitete. Es ist reizvoll, diesen Werdegang zu verfolgen und festzustellen, wie durch die Heranziehung jener bisher unpublizierten Teile das Verständnis der großen Abhandlungen sehr erleichtert wird. Auf der ersten Seite des Bandes kommt ein Bild aus dem Jahre 1845 zum Abdruck, auf dem Hamilton mit einem seiner Söhne dargestellt ist. Nach dem Inhaltsverzeichnis folgt dann eine Gedenkrede, welche C. Graves in der Irischen Akademie im Jahre 1865 zum Andenken Hamiltons gehalten hat und schließlich ist dem Inhalte eine Einleitung der Herausgeber vorangestellt, welche eine ausgezeichnete Übersicht über die Ergebnisse der in diesem ersten Bande abgedruckten Abhandlungen gibt. Der Druck ist in der bekannten tadellosen Art von der Cambridge University Press besorgt worden.
P. Debye.

C. Gutton, Les ondes électriques de très courtes longueurs et leurs applications. Conférences d'actualités scientifiques et industrielles. XIII u. 20 S., mit 13 Fig. Paris 1930. Hermann & Cie. Brosch. Fr. 4—.

Das kleine Heftchen gibt einen Vortrag des Verfassers wieder, der kurz und allgemein verständlich die Prinzipien und Schaltungen von Kurzwellengeneratoren (20 cm—200 m) mit Hilfe von Elektronenröhren behandelt. Mit einigen Worten wird auch auf die Bedeutung der ganz kurzen Wellen für die Nachrichtenübermittlung hingewiesen.
H. Sack.

S. Valentiner, Elektrische Meßmethoden und Meßinstrumente. „Die Wissenschaften", Bd. 82. XI u. 152 S., mit 110 Abb. Braunschweig 1930. Vieweg & Sohn A.-G. Geh. RM 10.20, geb. RM 12.—.

Das vorliegende Bändchen soll dort bei physikalischen Arbeiten von Nutzen sein, wo es sich um einfachere Messungen handelt, der „Kohlrausch" schon als zu groß empfunden wird. Auch sollen an Kenntnissen nur die einer einführenden allgemeinen Physikvorlesung vorausgesetzt werden. Diesem Programm zufolge teilt sich der Inhalt in zwei Teile. Der erste gibt die grundlegenden Definitionen und Gesetze, wie auch die Einheiten und vermittelt so das Verständnis für die im zweiten Teile angegebenen Messungen. In diesem zweiten Teil finden die wichtigsten und einfachsten Instrumente und Meßmethoden ihre kurze

und klare Beschreibung, und zwar werden in vier Kapiteln Messungen im Gleichstrom-, magnetischen, Wechselstrom- und elektrischen Schwingungs-Kreis behandelt. Abgesehen davon, daß vielleicht den Elektronenröhrenanwendungen zu wenig Platz eingeräumt ist, wird das Büchlein in vielen Fällen, besonders aber dem Anfänger oder Nichtphysiker, gute Dienste leisten. H. Sack.

L. Brillouin, Les statistiques quantiques et leurs applications. 2 Bände. 8°. 404 S., mit 47 Abb. im Text. Paris 1930. Presses Universitaires de France. Geb. Fr. 125.—.

Das vorliegende Heft gibt unter einem Minimum von Voraussetzungen einen kurzen Überblick über die Methoden und Probleme der Quantenstatistik. Ausgehend von der Ungenauigkeitsrelation wird zunächst die Zelleneinteilung des Phasenraumes und ihr Zusammenhang mit der Gasentartung besprochen. Bei der darauffolgenden Herleitung der Planckschen Strahlungsformel wird vielleicht die für die Quantenstatistik charakteristische Festsetzung über die Gewichte infolge der Ununterscheidbarkeit gleicher Teilchen nicht ganz genügend hervorgehoben. Einige hübsche elementare Überlegungen zeigen die Hauptzüge der Fermi-Diracschen Statistik und ihre Konsequenzen für die Suszeptibilität und spezifische Wärme der Leitungselektronen im Metall. Wenn die kurze Darstellung auch keinen Anspruch auf größere Exaktheit oder Vollständigkeit erheben kann, wird sie doch für manchen Leser als erste Orientierung zweifellos von großem Nutzen sein. F. Bloch.

A. Haas, La mécanique ondulatoire et les nouvelles théories quantiques. Aus dem Deutschen übersetzt von A. Bogros und F. Esclangon. Mit einem Vorwort von É. Borel. Kl.-8°. VII, 198 S., mit 4 Abb. im Text. Paris 1930. Gauthiers-Villars & Cie.

Die französische Übersetzung des an dieser Stelle schon öfters gerühmten Büchleins („Materiewellen und Quantenmechanik", besprochen in dieser Zeitschrift **30**, 488, 1929; 3. Aufl. **32**, 64, 1931) wird auch im neuen Gewande den Kreis seiner Freunde erweitern und auch in Frankreich den vielen wissenschaftlich Interessierten durch seine leichtfaßliche Darstellungskunst die vielfach schwierigen Gedankengänge der Wellenmechanik dem Verständnis näherbringen. Lanczos.

Ph. Frank u. R. v. Mises, Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik. 1. Bd. Mathematischer Teil. 2. Aufl. 916 S., mit 84 Abb. Zugleich 8. Aufl. von Riemann-Webers Partiellen Differentialgleichungen. Braunschweig 1930. Fr. Vieweg u. S.A.G. RM 57.—, geb. RM 62.—.

Während die Kapiteleinteilung gegenüber der ersten Auflage unverändert geblieben ist, weist die zweite eine Anzahl neuer Paragraphen auf, die ihren Umfang um mehr als 200 Seiten vergrößern. Insofern, als das Buch kaum zur zusammenhängenden Lektüre dienen, sondern seinen großen Wert in erster Linie als Nachschlagewerk behalten wird, bedeutet diese Erweiterung entschieden auch eine Bereicherung. So wird man z. B. die ausführlichere Behandlung der linearen Transformationen im zweiten Kapitel, im Abschnitt über Variationsrechnung die der Doppelintegrale und Minimalflächen, die starke Erweiterung des IV. Abschnittes über partielle Differentialgleichungen (etwa durch Hinzufügung der Heavisideschen Integrationsmethode) u. a. m. sehr begrüßen. Vielleicht hätte freilich durch Weglassen einiges Elementaren (z. B. im ersten Kapitel) das Buch ohne allzu empfindliche Lücken aufzuweisen, etwas weniger umfangreich gestaltet werden können.

Auch in seiner neuen Gestalt wird der Riemann-Weber ein unentbehrliches mathematisches Hilfsmittel des Physikers bleiben. F. Bloch.

Eastman Kodak Company, Abridged Scientific Publications from the Research Laboratories. Vol. XIII. 1929. 271 S., mit 116 Fig. Rochester, N. Y. 1930. Eastman Kodak Company.

Der neue Band bietet eine Übersicht über die wichtigsten Arbeiten, die im Jahre 1929 aus den Forschungslaboratorien der Eastman Kodak Company hervorgingen. Von der stattlichen Zahl von 37 Arbeiten verdankt naturgemäß ein großer Teil rein technischen Problemen sein Entstehen, während wieder ein anderer, entsprechend dem Arbeitsgebiet der Gesellschaft, chemischen Charakter trägt. Von den photographischen Arbeiten dürfte jedoch eine über Standardentwickler für die Photometrie Interesse bieten. Hervorzuheben aus diesem Gebiet sind eine mathematische Betrachtung des Zusammenhanges von Gitterenergie und photochemischer Zersetzung bei den Halogeniden sowie vor allem zwei experimentelle Arbeiten über das Photoelement Silber-Bromsilber. Erwähnenswert sind einige neue Experimente über Hautbildung an Hg-Oberflächen und damit zusammenhängende Erscheinungen. Es sei nicht vergessen, auf einige wohl ursprünglich zu technischen Behufen ausgebildete experimentelle Hilfsmittel hinzuweisen, die auch für den Physiker von Wert sein können (z. B. Manometer). Es würde zu weit führen, die neben den wohlbekannten Namen der Laboratoriumsleiter auftretenden zahlreichen Autoren zu nennen. Jedenfalls deutet ihre Zahl (insgesamt 28 Autoren) auf den Wert, den man in U. S. A. der wissenschaftlichen Methode zubilligt. G. Heymer.

M. Luckiesh, Artificial Sunlight. 8°. 254 S., mit 65 Abb. im Text und 5 Tafeln. New York 1930. D. v. Nostrand Comp.

Das Buch behandelt das Problem künstlicher Lichtquellen, die neben dem sichtbaren Licht auch Strahlen von besonders gesundheitsfördernder Wirkung aussenden. Zuerst werden die zum Teil schon Jahrhunderte alten Erfahrungen über die günstigen Wirkungen des Sonnenlichtes zusammengestellt, die allerdings quantitativ nicht ganz leicht zu erfassen sind. Immerhin scheinen Erhöhung der Widerstandsfähigkeit gegen Infektionskrankheiten, Rachitisverhütung und eine gewisse allgemeine Hebung der Vitalität festzustehen. In zahlreichen Tabellen und Kurven wird dann dargestellt, was man über die

spektrale Verteilung des Sonnenlichts, ihre Änderung durch verschiedene atmosphärische Absorption und die verschiedenen biologischen Wirkungen als Funktion der Wellenlänge weiß. Da sich im allgemeinen gezeigt hat, daß die erwünschte günstige Wirkung besonders von denjenigen kurzwelligen Strahlen ausgeht, denen auch die Erythemwirkung zuzuschreiben ist, läßt sich bei künstlichen Lichtquellen die letztere als Maß der Brauchbarkeit für gesundheitliche Zwecke verwenden. Um nun Lichtquellen der verlangten Art zu schaffen, ist es nicht etwa ausreichend, die spektrale Verteilung des Sonnenlichtes nachzubilden, denn da die Helligkeit künstlicher Lichtquellen aus begreiflichen Gründen immer weit hinter der des Tageslichtes zurückbleibt, würde dann die Energie der heilkräftigen Strahlen viel zu gering sein, um irgendeine Rolle zu spielen. Es muß vielmehr einem Strahler, der sichtbares Licht aussendet, ein entsprechend größerer Anteil kurzwelliger Strahlung zwischen 2800 u. 3200 Å zugemischt werden. Die dafür zur Verfügung stehenden Strahlungsquellen, nämlich glühende feste Körper und Lichtbogen in verschiedenen Gasen und Dämpfen werden eingehend besprochen. Außerdem muß dafür gesorgt werden, daß die zum Bau der Lampe verwendeten Materialien diese Strahlung auch nach außen gelangen lassen. Daher werden Absorptionseigenschaften verschiedener Gläser und des Quarzes, sowie Reflexionseigenschaften der Metalle in zwei Kapiteln behandelt. Das Ergebnis all dieser Untersuchungen ist schließlich die Schaffung der von der General Electric Company herausgebrachten „künstliche Sonne", die aus einem in Quecksilberdampf brennenden Wolframbogen mit parallel geschalteter Wolframwendel besteht. Es folgen Messungen der Strahlungseigenschaften dieser Lampe im Vergleich zum Sonnenlicht, zum Quecksilberbogen und anderen Strahlern.

Das Buch wendet sich an den wissenschaftlich interessierten Laien; das reiche Kurven- und Tabellenmaterial über viele Strahlungseigenschaften macht es aber auch für den Physiker wertvoll. Allerdings wird die Benutzung durch eine etwas unsystematische Anordnung erschwert. Der europäische Leser fühlt sich außerdem durch die großspurige Einleitung, in der wiederholt von einer „neuen Ära des Beleuchtungswesens" gesprochen wird, ein wenig zum Widerspruch gereizt. I. Runge.

N. F. Mott, An Outline of Wave Mechanics. 8°. 155 S., mit 21 Fig. Cambridge 1930. University Press. 8 s. 6 d.

Dieses Buch kann von allen bisher erschienenen Einführungen in die Quantenmechanik wohl am meisten empfohlen werden. Es setzt die Vorkenntnisse eines Studenten in mittleren Semestern voraus. Für diese Stufe bietet es eine sehr lesbare Einführung in die Resultate und insbesondere in die Denkmethodik der neuen Mechanik. Die Darstellung ist äußerst sorgfältig. Das Verhalten der Materiewellen wird durch reichlichen Gebrauch erläuternder Analogien aus anderen Gebieten der Physik sehr anschaulich gemacht. Die statistische Deutung ist von Anfang an mit großer Schärfe und Konsequenz herausgearbeitet. So wird auf Kosten eines heute in einer Einführung doch nicht mehr realisierbaren Ideals der Vollständigkeit volles und sauberes Verständnis der Grundzüge erreicht.

Inhalt: Wellen und Partikeln. Die Wellengleichung. Gruppengeschwindigkeit und das Unbestimmtheitsprinzip. Die Theorie der stationären Zustände. Die Absorption der Strahlung. Das Helium-Atom und das Wasserstoff-Molekül. Dynamik von Systemen mit vielen Elektronen. Der Spin des Elektrons und das Ausschließungsprinzip. Anhang (einige mathematische Sätze).

Weizsäcker.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Darmstadt der Direktor der I. G. Farbenindustrie in Ludwigshafen Dr. Ing. O. Schmidt für organische Chemie, insbesondere katalytische Vorgänge auf organisch-chemischen Gebiet, an der Universität Königsberg Dr. Paul Raethjen für Meteorologie und technische Physik, an der Landwirtschaftlichen Hochschule in Berlin Dr. Erich Lehmann für organische Chemie.

Ernannt: Der o. Professor an der Universität Graz Dr. Viktor F. Hess zum ord. Professor der Experimentalphysik und Vorstand des Instituts für Strahlenforschung an der Universität Innsbruck, der Direktor der Forschungsabteilung der Telefunkengesellschaft in Berlin Dr. Fritz Schröter zum Honorarprofessor für technische Physik, insbesondere für Bildübertragung und Fernsehen, an der Technischen Hochschule Berlin, der Privatdozent für Brennstoffchemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag Dr. Hans Tropsch zum associate Professor am Armour Institute of Technology in Chicago, der Privatdozent an der Universität Wien Dr. Walther Mayer zum a. o. Professor der Mathematik ebenda, der ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Hans Mohrmann in gleicher Eigenschaft an der Universität Gießen, der a. o. Professor für drahtlose Telegraphie und allgemeine Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Heinrich Fassbender zum Leiter des Instituts für Elektrische Schwingungslehre und Hochfrequenztechnik daselbst.

Ehrung: Dem ord. Professor der Chemie an dem California Institute of Technology Dr. Linus Pauling wurde als Ersten der Langmuir Preis von der American Chemical Society im Betrag von 1000 Dollar verliehen, die Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen (Dechema) verlieh dem Geheimrat Dr. Carl Duisberg als Ersten die Ehrenmitgliedschaft.

Gestorben: Der frühere ord. Professor der Astronomie an der Universität und Eidgenössischen Hochschule Zürich Dr. Alfred Wolfer, der Professor für Physik und Astronomie an der Universität von Tennessee in Knoxville Dr. James Temple Porter, der Präsident des Massachusetts Institute of Technology und frühere Direktor des Bureau of Standards Dr. Samuel Wesley Stratton, der Professor emeritus für Geophysik an der Saint Louis Universität und Gründer des geophysikalischen Observatoriums daselbst J. B. Goesse S. J., der amerikanische Physiker und Erfinder Dr. Thomas Alva Edison, der frühere Direktor des Chemischen Staatslaboratoriums in Hamburg Professor Dr. Maximilian Dennstedt.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.